

TRAITE D'OPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 03 septembre 1999 (03.09.99)	
Demande internationale no PCT/FR98/02867	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97162G1
Date du dépôt international (jour/mois/année) 23 décembre 1998 (23.12.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 31 décembre 1997 (31.12.97)
Déposant CORPART, Pascale etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

20 juillet 1999 (20.07.99)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Diana Nissen no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

-15

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

DUCREUX BERTRAND Marie
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année) 25.04.2000

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
MDB-R 97162 G1

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR98/02867

Date du dépôt international (jour/mois/année)
23/12/1998

Date de priorité (jour/mois/année)
31/12/1997

Déposant
RHODIA CHIMIE et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465



Fonctionnaire autorisé

Werner, H

Tél. +49 89 2399-8093



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire MDB-R 97162 G1	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/02867	Date du dépôt international (jour/mois/année) 23/12/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 31/12/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F293/00		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☒ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 20/07/1999	Date d'achèvement du présent rapport 25.04.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Balmer, J-P N° de téléphone +49 89 2399 8520 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02867

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-45 version initiale

Revendications, N°:

1-28 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	1-20
	Non :	Revendications	21-28
Activité inventive	Oui :	Revendications	1-20
	Non :	Revendications	21-28
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-28
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VI. Certain documents cités

1. Certains documents publiés (règle 70.10)

et / ou

2. Divulgations non écrites (règle 70.9)

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Ad section V

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-2 396 997 (page 3, lignes 7, 64-75)

D2: EP-A-0 421 149 (revendications)

D3: EP-A-0 296 850 (revendications, préparation 1)

D4: TUNER ET AL in Macromolecules, 23, 1856-1859 (1990) (tout le texte mais plus spécialement table 1)

2. Les procédés décrits dans les revendications 1, 16 et 18 ne sont pas connus comme tels de l'état de la technique.

D1 ne divulgue pas de procédé pour la fabrication de copolymères blocs, D2 à D4 concernent des procédés par initiation avec rayonnement UV, **sans ajout spécifique d'initiateur de radicaux.**

En conséquence l'objet des revendications 1-20 est nouveau (Article 33(2) PCT)

3. Le document D4 est considéré comme l'état de la technique le plus proche.

D4 décrit un procédé de préparation de polymères par voie radicalaire à partir d'un dithiocarbamate comme précurseur, activé par rayonnement UV, afin d'obtenir une structure polymérique en bloc.

Dans le but d'améliorer la mise en oeuvre du procédé de polymérisation par voie radicalaire et afin d'éviter les réactions secondaires liées à l'irradiation UV, la présente invention s'en distingue par une initiation radicalaire à partir d'initiateurs de polymérisation radicalaire.

L'état de la technique ne suggère pas que l'utilisation de générateurs de radicaux libres permette de pallier aux défauts du procédé décrit dans D4.

En conséquence l'objet des revendications 1-20 implique une activité inventive (Article 33(3) PCT).

4. Les composés de structure 1B à 3B décrits dans les revendications 21-28 sont connus des documents D1 à D4.

L'objet des revendications 21 à 28 n'est pas conforme au critère de nouveauté défini par l'Article 33(2) PCT.

5. La présente invention remplit les conditions d'applicabilité industrielle selon l'Article

33(4) PCT.

Ad section VI

1. Le document WO-A-98 01478 cité dans le Rapport de Recherche Internationale est cité sous réserves des Règles 64.3 PCT et 70.10 PCT.

Ad section VIII

1. Le procédé de préparation de polymères à blocs tel que décrit dans la présente revendication 1 peut être interprété comme un procédé de polymérisation radicalaire par voie thermique et/ou par voie irradiative (notamment par rayonnement UV). Dans la description il est mentionné que le procédé utilisé est mis en oeuvre en l'absence d'irradiation et plus spécifiquement en l'absence d'irradiation UV (voir page 4, lignes 2, 29 et page 18, ligne 33). L'objet de la revendication 1 s'étend donc au-delà de ce qui est mentionné dans la description. En conséquence l'objet des revendications 1-20 n'est pas correctement supporté par la description (Article 6 PCT).
2. Dans la revendication 1 la définition de "m" et "n" suggère des structures macromoléculaires qui:
 - a- dans le cas où m ou n sont égaux à 1, ne sont pas des polymères à blocs
 - b- dans le cas où m ou n est supérieur à 1 et les motifs unitaires répétitifs sont différents, ne sont pas des polymères à blocs mais plutôt à répartition statistique.Dans ces deux cas cela ne correspond pas à l'objet revendiqué qui est un procédé de préparation de **polymères blocs** et même **di-blocs** d'après les formules 1A et 1B. De plus, dans la description page 10 ligne 2 il est fait mention d'un précurseur de type polymérique. Dans ce cas "n" (page 10, ligne 3) est nécessairement strictement supérieur à 1.
3. Dans la revendication 18 les formules IVB et VB ont un atome d'azote divalent.
4. Dans les revendications 16 et 18 les composés IVA,B et VB suggèrent par leur utilisation la fabrication de polymères "étoiles" ou multibranchés qui ne font pas partie de l'objet décrit dans la revendication 1 qui ne concerne que des polymères

"linéaires".

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X ✓	US 2 396 997 A (FRYLING ET AL) 19 mars 1946 * page 2, ligne 29-30 ; page 2, ligne 56-57 ; page 4, ligne 64-75 * voir page 2, ligne 1 - page 3, ligne 10 ---	1,2, 11-14, 18,19,25
Y ✓	EP 0 421 149 A (TOSOH CORP) 10 avril 1991 * page 4, ligne 24 - page 5, ligne 12 ; page 4, ligne 11-12 * voir page 3, ligne 3 ---	11,13,18
Y ✓	EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 décembre 1988 voir page 23, ligne 9-41 ---	1-23
Y ✓	WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 mai 1996 voir le document en entier ---	1-23
Y ✓	OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS" BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822 voir abrégé -----	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02867

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9801478	A	15-01-1998	AU	3603397 A	02-02-1998
US 2396997	A	19-03-1946	NONE		
EP 0421149	A	10-04-1991	JP	2844785 B	06-01-1999
			JP	3212414 A	18-09-1991
			JP	3287613 A	18-12-1991
			JP	3093813 A	18-04-1991
			DE	69009380 D	07-07-1994
			DE	69009380 T	15-09-1994
			US	5089601 A	18-02-1992
EP 0296850	A	28-12-1988	JP	64000111 A	05-01-1989
			DE	3867334 A	13-02-1992
			US	5190989 A	02-03-1993
WO 9615157	A	23-05-1996	AU	4103596 A	06-06-1996
			BR	9510336 A	02-06-1998
			CA	2205030 A	23-05-1996
			EP	0791016 A	27-08-1997
			JP	10508885 T	02-09-1998

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97162G1	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 98/ 02867	Date du dépôt international (jour/mois/année) 23/12/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 31/12/1997
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n° --- ☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

- 1 -

RHODIA SERVICES
Industrial Property Department
25, Quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX
Fax: (1) 47.68.16.56

EUROPEAN PATENT OFFICE
ERHARDTSTRASSE, 27
D-80298 MUNICH
GERMANY

Our Ref.: R & D/Industrial Property
MF/00-1075/R 97162G1

Courbevoie, 17 February 2000

Your ref.:

RE: R 97162G1 - PCT International Application
PCT/FR98/02867 filed on 28.12.98 in the name of RHODIA
CHIMIE

Reply to the Written Opinion

Sirs,

We write further to the first written opinion drawn up within the context of the preliminary international examination of the abovementioned application.

The novelty of claims 1 to 20 is recognized over documents D1 and D4 cited by the Examiner. However, the inventive step of claims 1 to 20 therein is contested.

This opinion is not shared by the Applicant for the following reasons.

The present invention relates to a process for preparing block polymers of formula (IA) or (IB) by bringing ethylenically unsaturated monomers into

091585340

REC'D OCT 28 1960

contact with a dithiocarbamate-type precursor in the presence of a radical polymerization initiator.

The controlled radical-type polymerization process of the present invention makes it possible to synthesize, in the absence of a UV source, block polymers which contain no metallic impurities and are chain-end functionalized. These block polymers also have a low polydispersity index and a controlled molecular mass.

D4 describes a polymerization process for forming block copolymers by photoinitiation starting from macro-molecules having dithiocarbamate groups on the end of the chains. During the polymerization by photoinitiation, the dithiocarbamate compounds act as an initiator, a chain-transfer agent and a chain terminator. This document refers in particular to the works by Otsu et al., which relate to polymerization by UV irradiation starting from compounds known by the name of "Uniferters".

D4 shows that it is possible, using this technique, to obtain extension of the polymer chains by the addition of a styrene to a polystyrene terminated by dithiocarbamate groups, this chain extension being proportional to the duration of the photolysis. However, according to D4, such a process gives a side reaction in which the dithiocarbamate terminal groups are

decomposed to disulphide, this side reaction reducing the control of the polymerization.

D1 (US 2,396,997) describes a process for the polymerization of unsaturated organic compounds in the presence of a small amount of certain sulphur-containing organic compounds. These organic compounds are compounds containing at least 4 carbon atoms and at least one divalent sulphur atom which may, inter alia, be thiocarbamate compounds. From the teaching of D1, these compounds, when they are present in the polymerization mixture in small amounts, make it possible to obtain a polymer having better plasticity and better solubility.

D1 does not describe a polymer comprising functional groups coming from the organic compound containing divalent sulphur. In addition, D1 neither describes nor suggests a process for preparing block polymers.

From the teaching of D4, a person skilled in the art wishing to improve the control of the radical polymerization in order to obtain block polymers having a low polydispersity using a technique other than irradiation would have no reason to seek the solution to this problem in D1, which, on the one hand, is proposed for solving a technical problem of a completely different nature, namely the improvement of the plasticity and the solubility of the polymer, and,

on the other hand, neither describes nor suggests the synthesis of block polymers. A person skilled in the art would therefore have no reason to combine documents D1 and D4 as suggested by the Examiner.

Consequently, the subject-matter of claims 1 to 20 satisfies the criteria of patentability.

Yours faithfully,

[signature]

Murielle FEVRIER

Industrial Property Department

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT 23 JUL 1999

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

DUBRUC, Philippe
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

MB

Date d'expédition (jour/mois/année)

15 juillet 1999 (15.07.99)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 97162G1

AVIS IMPORTANT

Demande internationale no

PCT/FR98/02867

Date du dépôt international (jour/mois/année)

23 décembre 1998 (23.12.98)

Date de priorité (jour/mois/année)

31 décembre 1997 (31.12.97)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

- Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU,CN,EP,IL,JP,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

- Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,
ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,
SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZW

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

- Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le

15 juillet 1999 (15.07.99) sous le numéro WO 99/35177

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE

PCT/FR98/02867

PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX OFFICES ELUS QUI ONT RECU NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU.

Destinataire:

DUCREUX BERTRAND, M.
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)
03 septembre 1999 (03.09.99)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
R 97162G1

INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no
PCT/FR98/02867

Date du dépôt international (jour/mois/année)
23 décembre 1998 (23.12.98)

Date de priorité (jour/mois/année)
31 décembre 1997 (31.12.97)

Déposant
RHODIA CHIMIE etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, GB, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

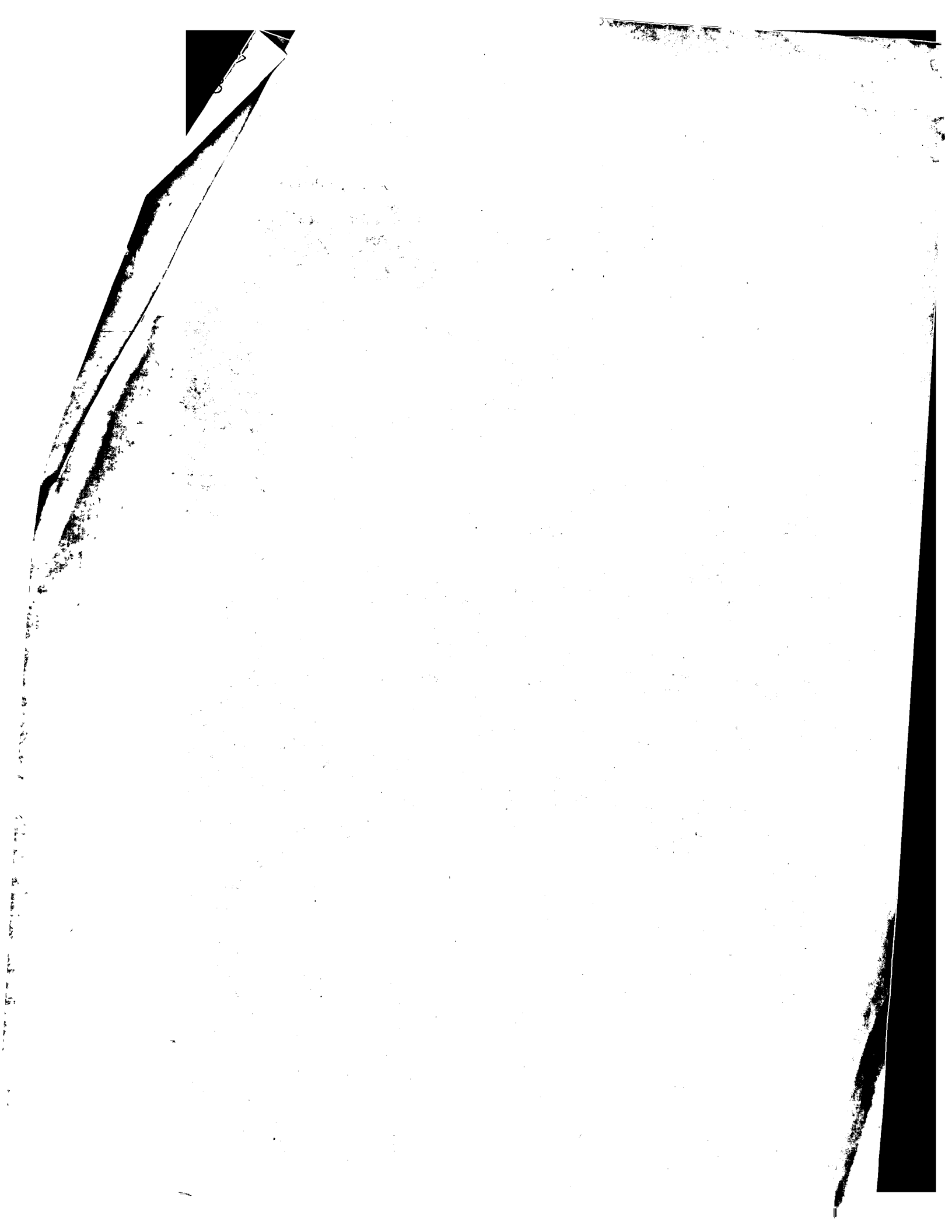
Formulaire PCT/IB/332 (septembre 1997)

Fonctionnaire autorisé:

Diana Nissen

no de téléphone (41-22) 338.83.38

2830113



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification⁶: C08F 293/00, 2/38	A1	(11) International publication number: WO 99/35177 (43) International publication date: 15 July 1999 (15.07.99)
(21) International application number: PCT/FR98/02867 (22) International filing date: 23 December 1998 (23.12.98) (30) Data relating to the priority: 97/16,779 31 December 1997 (31.12.97) FR 98/09,780 30 July 1998 (30.07.98) FR (71) Applicant (for all designated States except US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (US only): CORPART, Pascale [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 Sannois (FR). CHARMOT, Dominique [FR/FR]; 10, rue Colette Audry, F-93310 Le Pré Saint Gervais (FR). ZARD, Samir [FR/FR]; 6, impasse des 4 Vents, F-91190 Gif sur Yvette (FR). FRANCK, Xavier [FR/FR]; 6, allée de la Résidence la Peupleraie, F-94260 Fresnes en France (FR). BOUHADIR, Ghenwa [LB/FR]; 11, résidence du Château de Courcelles, F-91190 Gif sur Yvette (FR). (74) Representative: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Designated states: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With the International Search Report.

As printed

(54) Title: METHOD FOR BLOCK POLYMER SYNTHESIS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION FROM DITHIO-CARBAMATE COMPOUNDS

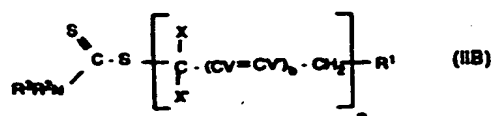
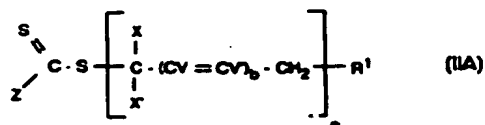
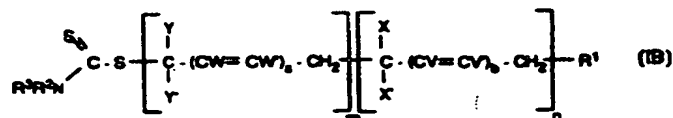
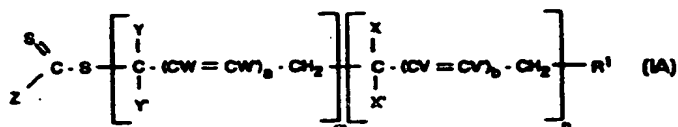
(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALEE A PARTIR DE COMPOSES DITHIOCARBAMATES

(57) Abstract

The invention concerns a polymerisation method for block polymers of general formula (IA) or (IB) which consists in contacting: an ethylenically unsaturated monomer of formula: $CYY'(-CW-CW')_n=CH_2$, a precursor compound of general formula (IIA) or (IIB), a radical polymerisation initiator.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de polymérisation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB), procédé dans lequel on met en contact: un monomère éthyléniquement insaturé de formule: $CYY'(-CW-CW')_n=CH_2$; un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB); un initiateur de polymérisation radicalaire.



ONLY FOR INFORMATION

Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia-Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	Former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Vietnam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Ivory Coast	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97162G1	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 98/02867	Date du dépôt international (jour/mois/année) 23/12/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 31/12/1997
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un **listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés** et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

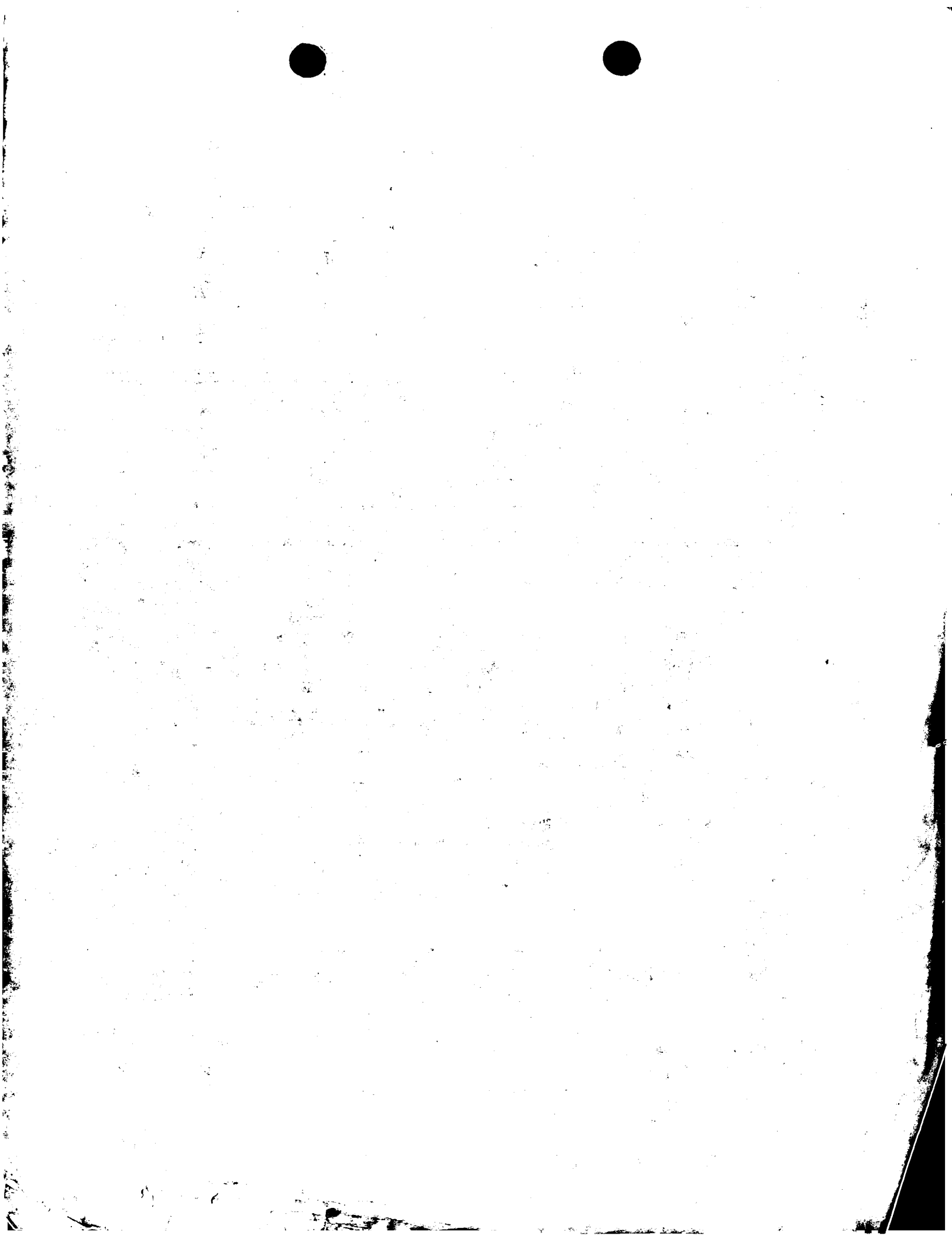
6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n° --- ☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/02867

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 2 396 997 A (FRYLING ET AL) 19 mars 1946</p> <p>* page 2, ligne 29-30 ; page 2, ligne 56-57 ; page 4, ligne 64-75 * voir page 2, ligne 1 - page 3, ligne 10</p> <p>---</p>	<p>1,2, 11-14, 18,19,25</p>
Y	<p>EP 0 421 149 A (TOSOH CORP) 10 avril 1991 * page 4, ligne 24 - page 5, ligne 12 ; page 4, ligne 11-12 * voir page 3, ligne 3</p> <p>---</p>	<p>11,13,18</p>
Y	<p>EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 décembre 1988 voir page 23, ligne 9-41</p> <p>---</p>	<p>1-23</p>
Y	<p>WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 mai 1996 voir le document en entier</p> <p>---</p>	<p>1-23</p>
Y	<p>OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS" BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822 voir abrégé</p> <p>-----</p>	<p>15</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 98/02867

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9801478 A	15-01-1998	AU 3603397 A	02-02-1998
US 2396997 A	19-03-1946	AUCUN	
EP 0421149 A	10-04-1991	JP 2844785 B	06-01-1999
		JP 3212414 A	18-09-1991
		JP 3287613 A	18-12-1991
		JP 3093813 A	18-04-1991
		DE 69009380 D	07-07-1994
		DE 69009380 T	15-09-1994
		US 5089601 A	18-02-1992
EP 0296850 A	28-12-1988	JP 64000111 A	05-01-1989
		DE 3867334 A	13-02-1992
		US 5190989 A	02-03-1993
WO 9615157 A	23-05-1996	AU 4103596 A	06-06-1996
		BR 9510336 A	02-06-1998
		CA 2205030 A	23-05-1996
		EP 0791016 A	27-08-1997
		JP 10508885 T	02-09-1998

OIFE/JCWS

JAN 15 2002

RECEIVED

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

FR 98/02867

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F293/00 C08F2/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X ✓	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998	1-10, 16, 20-28
Y	* page 5, ligne 9-15 ; page 15, ligne 3-9 ; page 4, ligne 1 - page 6, ligne 6 ; page 2, ligne 6-10 ; page 10, ligne 13-35 ; page 18, ligne 9-12 * voir page 2, ligne 35 - page 3, ligne 5	11, 13, 15, 18
X ✓	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001), 29 octobre 1992 & JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD), 17 juillet 1992 voir abrégé; figures 10, 24 --- -/--	1, 3, 4, 6, 11-14, 16, 18, 20, 21



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference MDB-R 97 162 G1	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/02867	International filing date (<i>day/month/year</i>) 23 December 1998 (23.12.98)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 31 December 1997 (31.12.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 293/00		
Applicant RHODIA CHIMIE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 July 1999 (20.07.99)	Date of completion of this report 25 April 2000 (25.04.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/02867

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-45, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-28, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims	21-28	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims	21-28	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-28	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1: US-A-2 396 997 (page 3, lines 7 and 64-75)

D2: EP-A-0 421 149 (claims)

D3: EP-A-0 296 850 (claims, preparation 1)

D4: TUNER ET AL in *Macromolecules*, 23, 1856-1859 (1990) (the entire text but table 1 in particular)

2. The methods described in claims 1, 16 and 18 are not known *per se* from the prior art.

D1 does not disclose a method for making block copolymers, and D2 to D4 relate to methods using UV radiation initiation, **with no specific addition of a free radical initiator.**

Therefore, the subject matter of claims 1-20 is novel (PCT Article 33(2)).

3. Document D4 is considered to be the closest prior art.

D4 describes a method for preparing polymers by free radical polymerisation using a dithiocarbamate as the precursor activated by UV radiation to give a block polymeric structure.

With a view to enhancing the implementation of the

free radical polymerisation method and avoiding secondary reactions linked to the UV radiation, the present invention differs from the prior art in that it uses free radical initiation by means of free radical polymerisation initiators.

The prior art does not suggest that the use of free radical generators enables the disadvantages of the method described in D4 to be overcome.

Therefore, the subject matter of claims 1-20 involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

4. The compounds having structure 1B to 3B and described in claims 21-28 are known from documents D1 to D4.

The subject matter of claims 21 to 28 fails to comply with the requirement of novelty of PCT Article 33(2).

5. The present invention complies with the requirement of industrial applicability of PCT Article 33(4).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/02867

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No.
Patent No.

Publication date
(day/month/year)

Filing date
(day/month/year)

Priority date (valid claim)
(day/month/year)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure

Date of non-written disclosure
(day/month/year)

Date of written disclosure
referring to non-written disclosure
(day/month/year)

See the Supplemental Box.

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.2

1. Document WO-A-98 01478 cited in the international search report is cited subject to PCT Rules 64.3 and 70.10.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The method for preparing block polymers, as described in the present claim 1, can be considered to be a free radical polymerisation method involving exposure to heat and/or radiation (particularly UV radiation).

The description mentions that the method used is carried out in the absence of radiation and specifically in the absence of UV radiation (see page 4, lines 2 and 29 and page 18, line 33).

Therefore, the subject matter of claim 1 goes beyond what is mentioned in the description.

It follows that the subject matter of claims 1-20 is not fully supported by the description (PCT Article 6).

2. The definition of "m" and "n" in claim 1 suggests macromolecular structures which:
 - (a) when m or n is 1, are not block polymers, and
 - (b) when m or n is greater than 1 and the repetitive units are different, are not block polymers but statistically distributed polymers.

In both cases, the definition is inconsistent with the subject matter claimed, which relates to a method for preparing **block polymers** and even **diblock** polymers according to formulae 1A and 1B.

Furthermore, a polymeric precursor is mentioned on page 10, line 2 of the description. In this case, "n" (page 10, line 3) must necessarily be greater than 1.

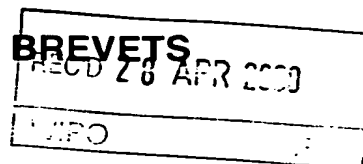
3. In claim 18, formulae IVB and VB have a divalent



VIII. Certain observations on the international application

nitrogen atom.

4. In claims 16 and 18, compounds IVA, IVB and VB suggest, by virtue of their use, the manufacture of "star-shaped" or multi-branched polymers that are not part of the subject matter described in claim 1, which merely relates to "straight" polymers.



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL



(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire MDB-R 97162 G1	voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/02867	Date du dépôt international (jour/mois/année) 23/12/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 31/12/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F293/00		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
 - I ☒ Base du rapport
 - II ☐ Priorité
 - III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
 - IV ☐ Absence d'unité de l'invention
 - V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
 - VI ☒ Certains documents cités
 - VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
 - VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 20/07/1999	Date d'achèvement du présent rapport 25.04.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Balmer, J-P N° de téléphone +49 89 2399 8520 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02867

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-45 version initiale

Revendications, N°:

1-28 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-20
	Non : Revendications 21-28
Activité inventive	Oui : Revendications 1-20
	Non : Revendications 21-28
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-28
	Non : Revendications

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02867

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VI. Certain documents cités

1. Certains documents publiés (règle 70.10)

et / ou

2. Divulgations non écrites (règle 70.9)

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Ad section V

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-2 396 997 (page 3, lignes 7, 64-75)

D2: EP-A-0 421 149 (revendications)

D3: EP-A-0 296 850 (revendications, préparation 1)

D4: TUNER ET AL in Macromolecules, 23, 1856-1859 (1990) (tout le texte mais plus spécialement table 1)

2. Les procédés décrits dans les revendications 1, 16 et 18 ne sont pas connus comme tels de l'état de la technique.

D1 ne divulgue pas de procédé pour la fabrication de copolymères blocs, D2 à D4 concernent des procédés par initiation avec rayonnement UV, **sans ajout spécifique d'initiateur de radicaux.**

En conséquence l'objet des revendications 1-20 est nouveau (Article 33(2) PCT)

3. Le document D4 est considéré comme l'état de la technique le plus proche.

D4 décrit un procédé de préparation de polymères par voie radicalaire à partir d'un dithiocarbamate comme précurseur, activé par rayonnement UV, afin d'obtenir une structure polymérique en bloc.

Dans le but d'améliorer la mise en oeuvre du procédé de polymérisation par voie radicalaire et afin d'éviter les réactions secondaires liées à l'irradiation UV, la présente invention s'en distingue par une initiation radicalaire à partir d'initiateurs de polymérisation radicalaire.

L'état de la technique ne suggère pas que l'utilisation de générateurs de radicaux libres permette de pallier aux défauts du procédé décrit dans D4.

En conséquence l'objet des revendications 1-20 implique une activité inventive (Article 33(3) PCT).

4. Les composés de structure 1B à 3B décrits dans les revendications 21-28 sont connus des documents D1 à D4.

L'objet des revendications 21 à 28 n'est pas conforme au critère de nouveauté défini par l'Article 33(2) PCT.

5. La présente invention remplit les conditions d'applicabilité industrielle selon l'Article

33(4) PCT.

Ad section VI

1. Le document WO-A-98 01478 cité dans le Rapport de Recherche Internationale est cité sous réserves des Règles 64.3 PCT et 70.10 PCT.

Ad section VIII

1. Le procédé de préparation de polymères à blocs tel que décrit dans la présente revendication 1 peut être interprété comme un procédé de polymérisation radicalaire par voie thermique et/ou par voie irradiative (notamment par rayonnement UV). Dans la description il est mentionné que le procédé utilisé est mis en oeuvre en l'absence d'irradiation et plus spécifiquement en l'absence d'irradiation UV (voir page 4, lignes 2, 29 et page 18, ligne 33). L'objet de la revendication 1 s'étend donc au-delà de ce qui est mentionné dans la description.
En conséquence l'objet des revendications 1-20 n'est pas correctement supporté par la description (Article 6 PCT).
2. Dans la revendication 1 la définition de "m" et "n" suggère des structures macromoléculaires qui:
a- dans le cas où m ou n sont égaux à 1, ne sont pas des polymères à blocs
b- dans le cas où m ou n est supérieur à 1 et les motifs unitaires répétitifs sont différents, ne sont pas des polymères à blocs mais plutôt à répartition statistique.
Dans ces deux cas cela ne correspond pas à l'objet revendiqué qui est un procédé de préparation de **polymères blocs** et même **di-blocs** d'après les formules 1A et 1B.
De plus, dans la description page 10 ligne 2 il est fait mention d'un précurseur de type polymérique. Dans ce cas "n" (page 10, ligne 3) est nécessairement strictement supérieur à 1.
3. Dans la revendication 18 les formules IVB et VB ont un atome d' azote divalent.
4. Dans les revendications 16 et 18 les composés IVA,B et VB suggèrent par leur utilisation la fabrication de polymères "étoiles" ou multibranchés qui ne font pas partie de l'objet décrit dans la revendication 1 qui ne concerne que des polymères

RAPPORT D'EXAMEN

Demande internationale n° PCT/FR98/02867

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPARÉE

"linéaires".





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 293/00, 2/38		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/35177
			(43) Date de publication internationale: 15 juillet 1999 (15.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02867 (22) Date de dépôt international: 23 décembre 1998 (23.12.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/16779 ✓ 31 décembre 1997 (31.12.97) FR 98/09780 ✓ 30 juillet 1998 (30.07.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CORPART, Pascale [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 Sannois (FR). CHARMOT, Dominique [FR/FR]; 10, rue Colette Audry, F-93310 Le Pré Saint Gervais (FR). ZARD, Samir [FR/FR]; 6, impasse des 4 Vents, F-91190 Gif sur Yvette (FR). FRANCK, Xavier [FR/FR]; 6, allée de la Résidence la Peupleraie, F-94260 Fresnes en France (FR). BOUHADIR, Ghenwa [LB/FR]; 11, résidence du Château de Courcelles, F-91190 Gif sur Yvette (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: METHOD FOR BLOCK POLYMER SYNTHESIS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION FROM DITHIO-CARBAMATE COMPOUNDS

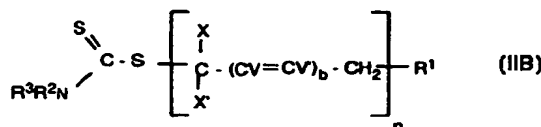
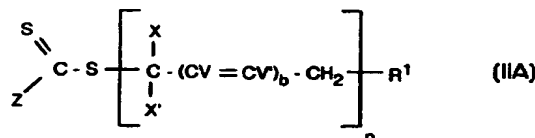
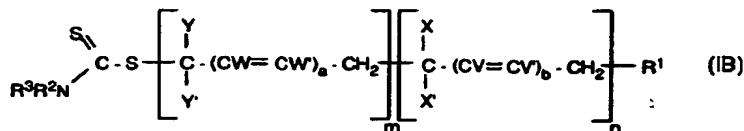
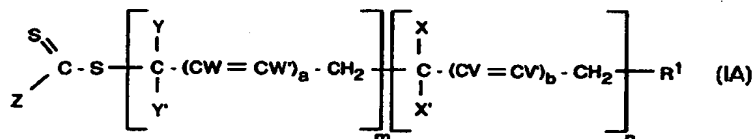
(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE A PARTIR DE COMPOSES DITHIOCARBAMATES

(57) Abstract

The invention concerns a polymerisation method for block polymers of general formula (IA) or (IB) which consists in contacting: an ethylenically unsaturated monomer of formula: $CYY' (=CW-CW')_a = CH_2$, a precursor compound of general formula (IIA) or (IIB), a radical polymerisation initiator.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de polymérisation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB), procédé dans lequel on met en contact: un monomère éthyléniquement insaturé de formule: $CYY' (=CW-CW')_a = CH_2$; un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB); un initiateur de polymérisation radicalaire.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS
PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE
A PARTIR DE COMPOSES DITHIOCARBAMATES**

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire donnant accès à des copolymères à blocs.

Les copolymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente plusieurs inconvénients :

- 10 - elle ne permet la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène,
 - elle requiert un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites.

Les contraintes de mise en oeuvre sont donc sévères.

15

La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante. Au cours de cette polymérisation, les macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se recombinent de façon irréversible par couplage ou
20 dismutation. Lorsque la polymérisation se déroule en présence de plusieurs comonomères, la variation de composition du mélange est infiniment faible devant le temps de vie du macroradical de sorte que les chaînes présentent un enchaînement des unités monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

Par conséquent, jusqu'à récemment il n'existait pas de procédé de polymérisation
25 radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". Cette polymérisation radicalaire contrôlée procède par croissance par propagation de macroradicaux.

30 Plusieurs techniques de polymérisation radicalaire contrôlée sont à présent connues, dans lesquelles les extrémités de chaînes de polymères peuvent être réactivées sous forme de radical par scission homolytique de liaison (par exemple C-O, ou C-Halogène).

35 La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :

- une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
- une distribution des masses resserrée,

3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

5 4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

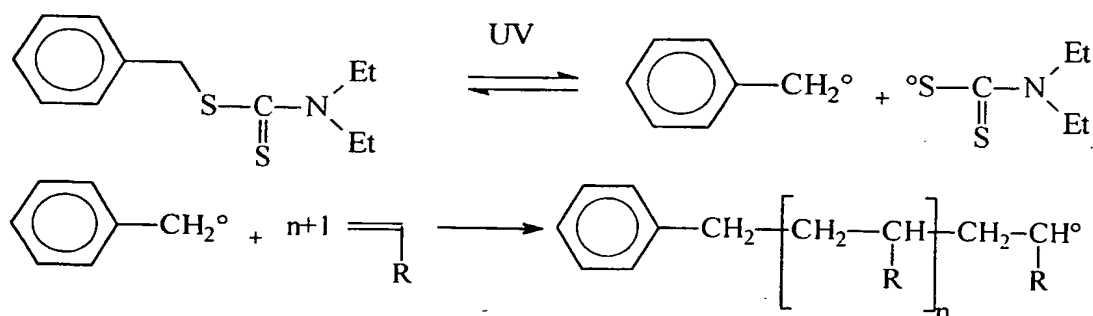
Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de consommation du précurseur de chaîne est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

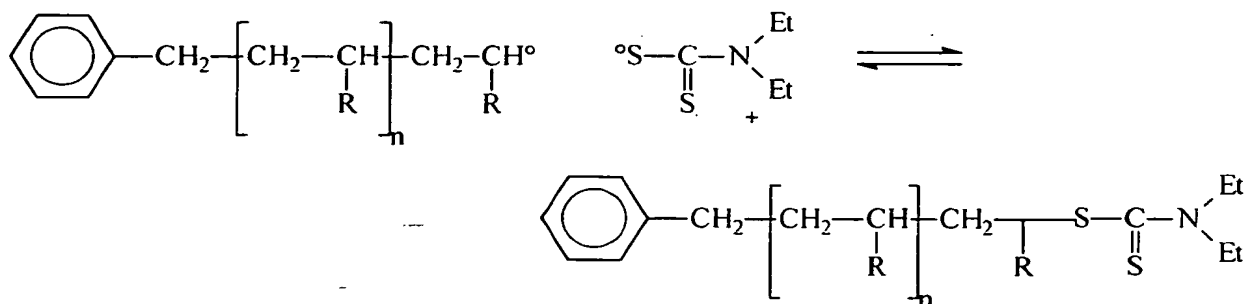
Plusieurs approches ont été décrites pour contrôler la polymérisation radicalaire. La plus couramment citée consiste à introduire dans le milieu des contre-radicaux qui se combinent de façon réversible avec les macroradicaux en croissance, comme par exemple les radicaux nitroxyles (Georges *et al.*, *Macromolecules*, **26**, 2987,(1993)). Cette technique est caractérisée par des température élevées pour labiliser la liaison C-O.

Une autre méthode appelée *Atom Transfer Radical Polymerization* fait appel à des sels de métaux de transition associés à des ligands organiques et un amorceur constitué généralement d'un halogénure organique ; le contrôle de la polymérisation est rendu possible par l'activation réversible de la liaison C-Halogène (Matyjaszewski K., *PCT WO 96/30421*). Un inconvénient de cette polymérisation est qu'elle nécessite une quantité stoechiométrique de métal par chaîne précurseur.

Otsu (Otsu *et al.*, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **3**,127-132,(1982), Otsu *et al.* *ibid*, **3**,123-140,(1982), Otsu *et al.*, *Polymer Bull.*, **7**,45,(1984), *ibid*, **11**,135,(1984), Otsu *et al.*, *J.Macromol. Sci. Chem.*, **A21**,961,(1984), Otsu *et al.*, *Macromolecules*, **19**,2087,(1989)), a montré que certains sulfures organiques, particulièrement les dithiocarbamates, permettaient sous irradiation UV de faire croître des chaînes de façon contrôlée, selon le principe :

30





Réaction 1

Le principe repose sur la photolyse de la liaison C-S qui régénère le macroradical carboné, d'une part, et le radical dithiocarbamyl, d'autre part. Le caractère contrôlé de la réaction est dû à la réversibilité de la liaison C-S sous irradiation UV. Il est ainsi possible d'obtenir des copolymères à blocs. En revanche la vitesse d'échange en espèces propageantes et espèces "dormantes" de la réaction 1 ci-dessus n'est pas très grande par rapport à la vitesse de propagation ce qui a pour conséquence de générer des distributions en masses moléculaires relativement larges. Ainsi, l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) est compris entre 2 et 5 (Otsu *et al.*, **25**, 7/8, 643-650, (1989)):

Les disulfures de xanthates et de dithiocarbamates sont eux-mêmes bien connus comme agents de transferts en polymérisation radicalaire conventionnelle en mode thermique et en présence d'amorçeur, mais aucun n'a permis à ce jour de contrôler la polymérisation, encore moins de produire des copolymères à blocs.

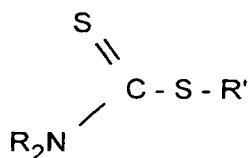
Jusqu'à présent il était connu que les disulfures (tetra-alkylthiurame disulfure, diisopropylxanthate disulfure, mercaptobenzothiazole disulfure) étaient activables thermiquement ou sous irradiation UV, alors que les monosulfures (dithiocarbamates, xanthates substitués) étaient activables uniquement sous irradiation UV (Roha *et al.*, *Macromol. Symp.*, **91**, 81-92, (1995), Okawara *et al.*, *Bull. of the Tokyo Inst. of Techn.*, n° 78, 1966).

La polymérisation radicalaire contrôlée faisant appel à une source d'irradiation UV est cependant très difficile à mettre en œuvre, particulièrement d'un point de vue industriel, car la pénétration des photons UV dans le milieu de polymérisation est limitée, tant par des phénomènes d'absorption (la plupart des monomères éthyléniques absorbent dans la plage 210-280 nm), que par les phénomènes de diffusion dans les milieux dispersés (suspension, émulsion).

D'autre part, il a été montré (Turner *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 1856-1859, (1990)) que la photopolymérisation en présence de dithiocarbamate génère du disulfure de carbone et peut s'accompagner d'une perte de contrôle de la polymérisation.

Pour ces raisons, on cherche donc à développer une technique permettant d'accéder à des copolymères à blocs par un procédé sans irradiation UV, de préférence par amorçage thermique. Or, à ce jour, aucun système de polymérisation radicalaire contrôlé n'a pu être mis en évidence avec des composés dithiocarbamates en l'absence de source UV.

Le document WO 98/01478 décrit un procédé de préparation de polymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée. Selon ce document, un tel procédé ne peut être mis en oeuvre à l'aide de composés, dits agents de transferts de chaîne, choisis parmi les dithiocarbamates, de formule générale :



La polymérisation radicalaire contrôlée présente un avantage sur la polymérisation radicalaire conventionnelle lorsqu'il s'agit de préparer des chaînes de bas poids moléculaires et fonctionnalisées (télomères réactifs). De tels polymères sont recherchés pour des applications spécifiques telles que, par exemple, revêtements et adhésifs.

Ainsi, lorsque l'on cherche à synthétiser des chaînes greffées avec en moyenne 2 comonomères fonctionnels, la fraction de chaînes avec au plus un site fonctionnel devient importante quand le degré de polymérisation moyen est inférieur à une valeur seuil (e.g. 20 ou 30). La polymérisation radicalaire contrôlée permet, elle, de réduire, voire inhiber, la formation de ces oligomères à zéro ou un site fonctionnel qui dégradent les performances en application.

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de dithiocarbamates.

Un autre but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de dithiocarbamates en l'absence de source UV.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de tous types de monomères.

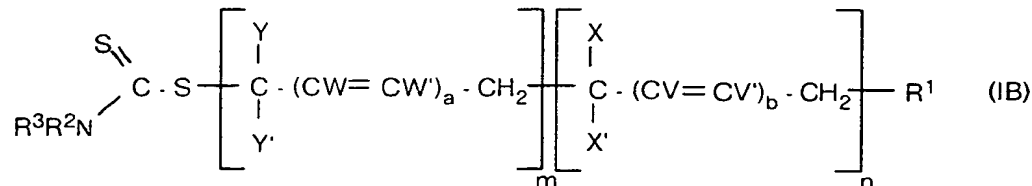
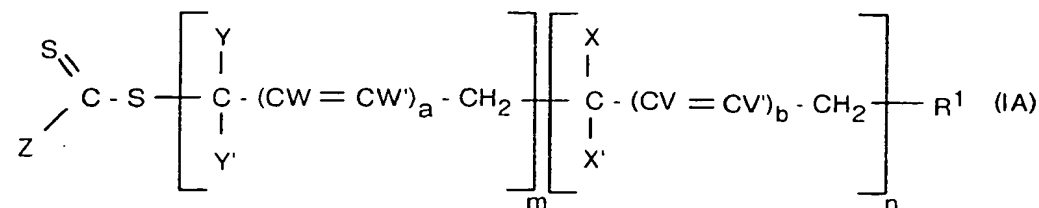
Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs ne contenant pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de copolymères à blocs, lesdits polymères étant fonctionnalisés en bout de chaîne.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse d'oligomères présentant un taux de fonctions constant de chaîne à chaîne.

Dans ces buts, l'invention concerne un procédé de préparation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :



dans lesquelles :

- R^1 représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
- alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle ($-\text{COOR}$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$), carbamoyle ($-\text{CONR}_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkylcarbonyle, alkylarylcabonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-\text{OR}$), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

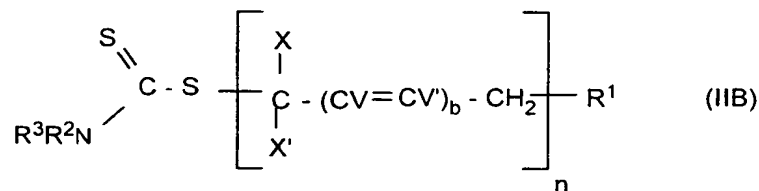
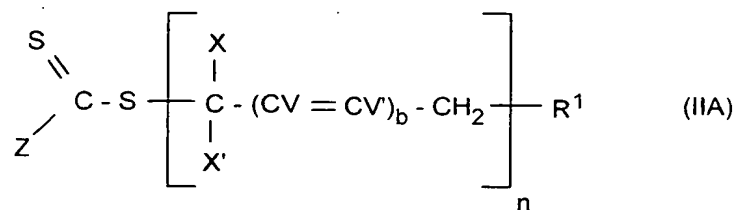
- sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- 5 - Z est un cycle éventuellement substitué comprenant un atome d'azote par lequel Z est lié au groupe C(=S)-S- de la formule (IA), les autres atomes dudit cycle induisant un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote,
- 10 - R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent :
- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par :
- 15 . des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués,
. des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle,
- 20 époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle,
. des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 25 R représentant un groupe alkyle ou aryle,
et, pour au moins R^2 ou R^3 , ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) induisent un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel R^2 et R^3 sont liés,
- 30 - V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe choisi parmi R', OR', OCOR', NHCOH, OH, NH₂, NHR', N(R')₂, (R')₂N⁺O⁻, NHCOR',
- 35 CO₂H, CO₂R', CN, CONH₂, CONHR' ou CONR'₂, dans lesquels R' est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

- **a** et **b**, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

- **m** et **n**, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

procédé dans lequel on met en contact :

- 10 - un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$,
 - un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) :



15 dans laquelle Z, X, X', V, V', R¹, R² et R³ ont la même signification, et, b et n la même valeur, que précédemment,

- un initiateur de polymérisation radicalaire.

20 Le procédé selon l'invention consiste donc à mettre en contact un initiateur de polymérisation radicalaire, un monomère éthyléniquement insaturé et un précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB).

25 **L'initiateur de polymérisation radicalaire** peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

30 - les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutyrate, le

peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalate, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,

les persulfates, perborates ou perchlorates de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

De préférence, la quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 25 % en mole par rapport à la quantité de composé (IIA) ou (IIB), encore plus préférentiellement d'au plus 15 % en mole.

Comme **monomère éthyléniquement insaturé**, on utilise plus spécifiquement selon l'invention les monomères choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

Le butadiène et le chloroprène correspondent au cas où a et b = 1 dans les formules (IA), (IB), (IIA) ou (IIB) et la formule du monomère précédemment donnée.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence en C₁-C₈. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- 5 - les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
 - les halogénures de vinyle,
 - les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et
- 10 les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels
- 15 alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide α -acrylamidométhylpropanesulfonique, le 2-sulfoéthyléneméthacrylate,
 - les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par
- 20 exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl(méth)acrylate, le ditertiobutylaminoéthyl(méth)acrylate, le diméthylamino(méth)acrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl(diméthyl)aminopropyle.

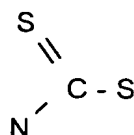
- 25 Pour la préparation des copolymères de formule (IA) ou (IB) pour lesquels $Y = H$ et $Y' = NH_2$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

- 30 Pour la préparation des copolymères de formule (IA) ou (IB) pour lesquels $Y = H$ et $Y' = OH$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

- 35 Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère à blocs. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Pour que le polymère de formule générale (IA) ou (IB) soit un polymère à blocs, le composé "précurseur" de formule générale (IIA) ou (IIB) doit être un polymère. Donc, n est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur à 5. Les unités monomères de ce polymère peuvent être identiques ou différentes.

- 5 La caractéristique essentielle de l'invention tient à la nature de ce précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB). Ce précurseur (IIA) ou (IIB) fait partie de la famille des dithiocarbamates dont la fonction est :



10

Dans le cas des copolymères de la formule (IA) ou des polymères précurseurs de formule (IIA), l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate doit faire partie d'un cycle et les autres atomes dudit cycle doivent présenter un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote de la fonction dithiocarbamate.

- 15 Ce cycle Z comprenant l'azote de la fonction dithiocarbamate peut être de différentes natures du moment qu'il existe un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote.

Compte-tenu du procédé, les polymères multi-bloc de formule (IA) présentent les mêmes caractéristiques pour ce qui concerne le cycle Z.

- 20 Dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle à base d'atomes de carbone.

Ce cycle carboné peut comprendre au moins un autre hétéroatome que l'azote qui lie le cycle à -C(=S)-S- ; cet hétéroatome peut être choisi parmi O, S, N et/ou P. Il s'agit de préférence de O ou N.

- 25 Le cycle Z peut être un cycle aromatique ou hétéroaromatique.

Le cycle Z peut être fonctionnalisé et comprendre au moins un des groupes fonctionnels suivants : carbonyle (C=O), SO₂, POR", R" représentant un groupe alkyl, aryl, OR, SR, NR₂ avec R représentant un groupe alkyle ou aryle, identiques ou différents. De préférence, le groupe fonctionnalisé est carbonyle.

- 30 Il est également préférable que le groupe fonctionnalisé soit directement lié à l'azote de la fonction dithiocarbamate.

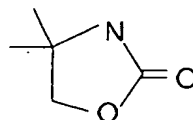
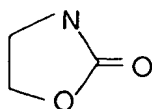
- Le cycle Z peut être substitué par au moins l'un des groupes suivants : alkyle, aryle, alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, 35 guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle,

S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.

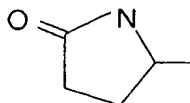
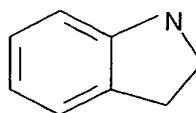
- 5 Le cycle Z peut également être substitué par au moins un cycle carboné ou un hétérocycle, éventuellement aromatique et/ou substitué par l'un des groupes précédents. Dans ce dernier cas, et selon une variante préférée, le cycle Z et son substituant cyclique ont deux atomes communs.

Le cycle Z est de préférence choisi parmi l'un des cycles suivants :

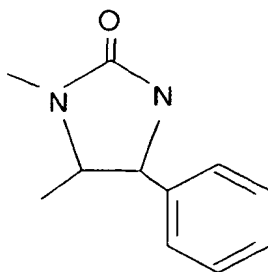
10



15



20



25

De même, dans le cas des copolymères de la **formule (IB)** ou des polymères précurseurs de **formule (IIB)**, l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate doit être lié à des groupes R^2 et R^3 dont l'un au moins induit un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate.

Selon une première variante, R^2 et/ou R^3 exercent un effet π attrateur. A cet effet, R^2 et/ou R^3 peuvent représenter un groupe carbonyle ou (hétéro)aromatique.

Selon une deuxième variante, R^2 et/ou R^3 exercent un effet Σ attrateur. A cet effet, R^2 et/ou R^3 peuvent représenter un groupe alkyle substitué par des groupes électro-

5 attrateurs.

En ce qui concerne le substituant R^1 des composés de formule (IA), (IB), (IIA) et (IIB), il représente de préférence :

- un groupe de formule $CR^{11}R^{12}R^{13}$, dans laquelle :

. R^{11} , R^{12} et R^{13} représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-

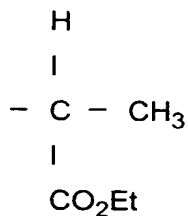
10 dessus, ou

. $R^{11} = R^{12} = H$ et R^{13} est un groupe aryle, alcène ou alcyne,

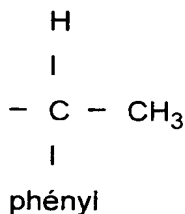
- ou un groupe $-COR^{14}$ dans lequel R^{14} représente un groupe (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus.

Il peut notamment être choisi parmi les groupes suivants :

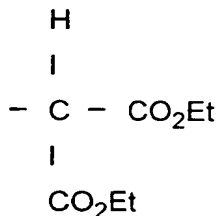
15



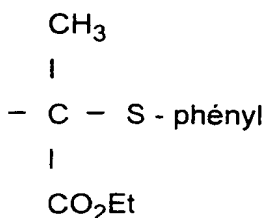
20



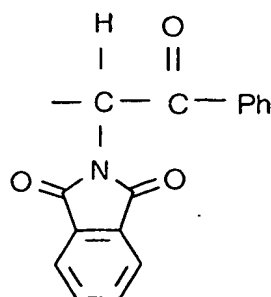
25



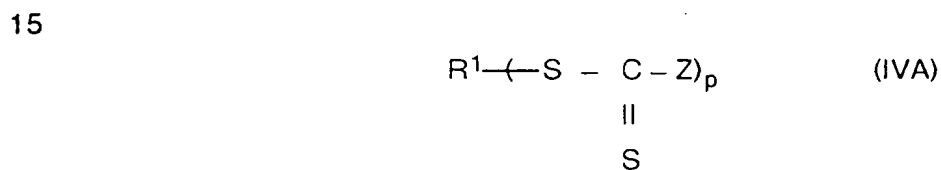
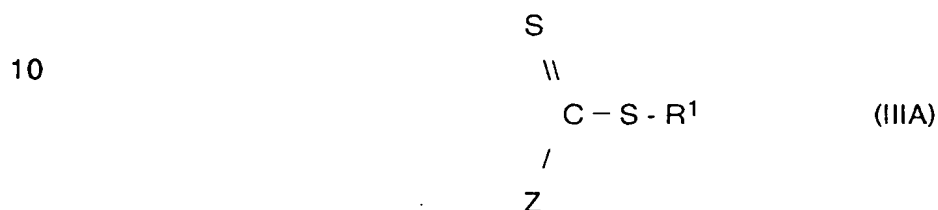
30



35



Le polymère précurseur de formule (IIA) peut être issu de la polymérisation
 5 radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV}')_b = \text{CH}_2$ par mise en contact dudit monomère avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (IIIA) ou (IVA) :

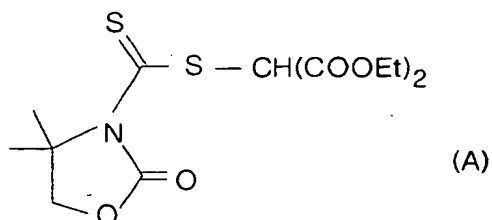


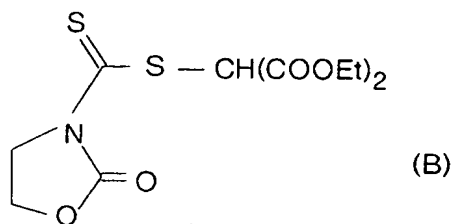
p étant compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

20 Dans les formules générales (IIIA) ou (IVA), les symboles Z et R^1 ont la même signification que précédemment. Les préférences quant à ses symboles sont les mêmes que ci-dessus.

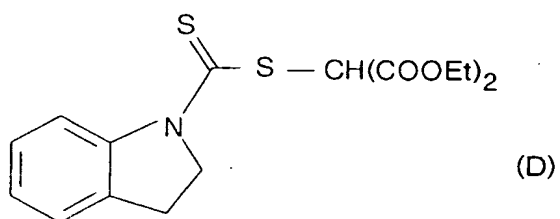
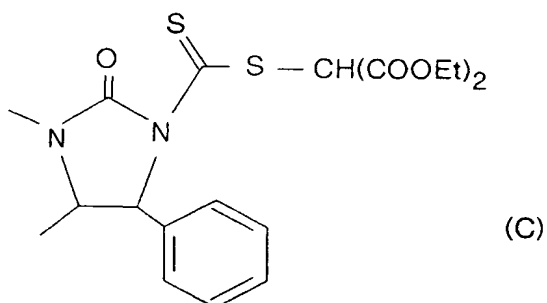
Parmi les composés de formule (IVA), lorsque $p = 2$, R^1 peut être choisi parmi les groupes - CH_2 - phényl - CH_2 - ou - $(\text{CH}_2)_q$ -, avec q compris entre 2 et 10.

25 Selon les variantes préférées, le composé de formule (IIIA) est choisi parmi ceux de formules (A) à (E) suivantes :

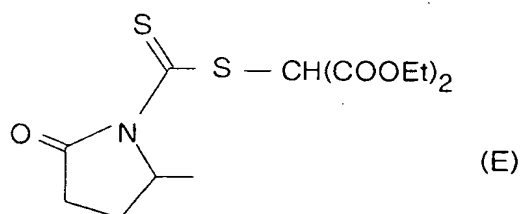




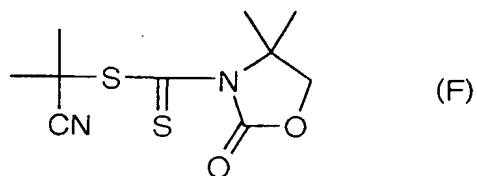
5



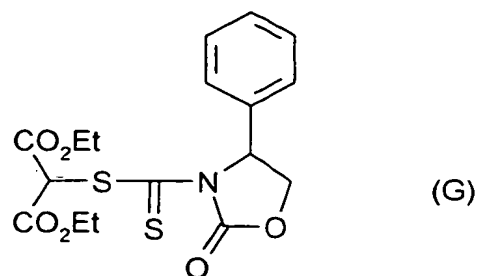
10



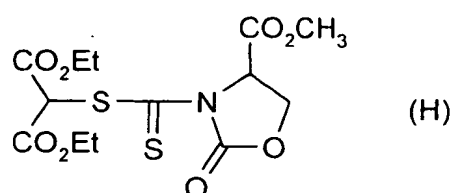
15



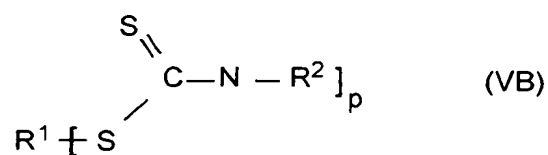
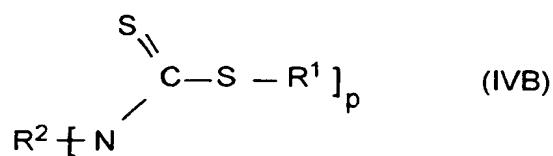
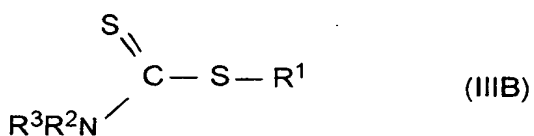
15



5



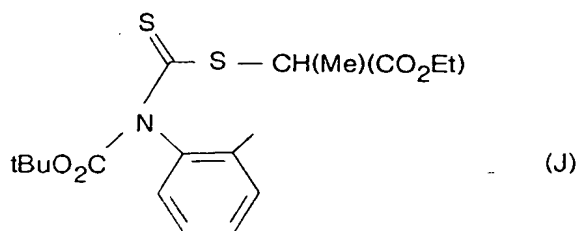
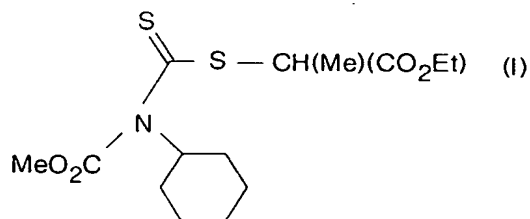
De même, le composé précurseur de formule générale (IIB) peut être issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')_p = CH₂ au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (IIIB), (IVB) ou (VB) :



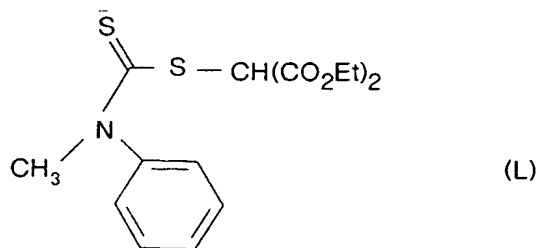
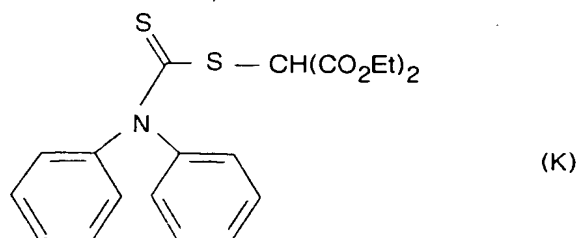
p étant compris entre 2 et 10

Dans les formules générales (IIIB), (IVB) ou (VB), les symboles R^1 , R^2 et R^3 ont la même signification que précédemment. Les préférences quant à ses symboles sont les mêmes que ci-dessus.

Selon les variantes préférées, le composé de formule (IIIB) est choisi parmi les
5 composés de formules suivantes :

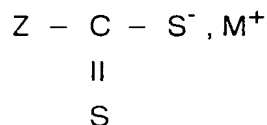


10



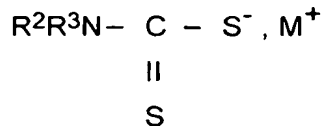
15

Les composés de formule (IIIA) ou (IIIB) sont obtenus en général par réaction de l'amine correspondante sur CS_2 de manière à obtenir les sels de formules :



20

ou



5 dans lesquelles M représente le sodium, le potassium ou le lithium.

Ce sel est ensuite mis en contact avec un dérivé halogéné Hal-R¹ (Hal représente Cl, Br, ou I) pour donner le précurseur de formule (IIIA) ou (IIIB).

10 Lors de la synthèse du polymère précurseur de formule (IIA) ou (IIB), les initiateurs de polymérisation radicalaire et les monomères éthyléniquement insaturés sont du type de ceux précédemment cités.

Le procédé complet de synthèse d'un polymère à blocs de formule (IA) ou (IB) selon l'invention peut donc consister à :

15 (1) synthétiser un polymère par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')_b = CH₂, d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un composé de formule (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB) ou (VB),

20 (2) utiliser ce polymère obtenu à l'étape (1) en tant que précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé de formule : CYY' (= CW - CW')_a = CH₂ et un initiateur de polymérisation radicalaire,

Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.

25 Comme indiqué précédemment, pour la préparation des précurseurs de formule (IIA) ou (IIB) pour lesquels X = H et X' = NH₂, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

30 De même, pour la préparation des précurseurs de formule (IIA) ou (IIB) pour lesquels X = H et X' = OH, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

35 Selon ce principe, l'invention concerne donc également un procédé de préparation de polymères multiblocs, dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé précédemment décrit en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et

- à la place du composé précurseur de formule (IIA) ou (IIB) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère "quadribloc", et ainsi de suite. De
5 cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

Donc, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

10 Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux
15 monomères ne soient introduits.

Les composés de formule (IVA) et (IVB) sont particulièrement intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composé, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir
20 un copolymère à n blocs.

Ainsi, si p vaut 2, le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IVA) ou (IVB). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère M2. Un copolymère tribloc est obtenu. Ce copolymère tribloc peut, lui-même, croître à chacune
25 de ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère "pentabloc" est obtenu en seulement trois étapes.

Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou hyperbranchée.

30 La polymérisation est mise en oeuvre selon toute méthode connue de l'homme du métier. Elle peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés. Le procédé est mis en oeuvre en l'absence de source UV.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de conduire à des polymères à
35 blocs présentant un indice de polydispersité faible.

Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères.

L'invention concerne donc aussi les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Ces polymères présentent, en général, un indice de polydispersité (I_p) d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

5 Les polymères à blocs préférés sont ceux présentant au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- 10 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

Enfin, le procédé de synthèse des polymères précurseurs de formule générale (IIA) ou (IIB) permet également de synthétiser des polymères présentant un faible indice de polydispersité. Ces polymères précurseurs présentent, en général, un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

De préférence, pour ces polymères précurseurs de formule générale (IIA) ou (IIB), n est supérieur ou égal à 6.

20

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

25 1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS PRÉCURSEURS DE FORMULE (IIIA) ou (IIIB)

Exemple 1.1 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (A)

Dans un ballon, on dissout 17,8 g de 2-amino-2-méthyl-1-propanol dans 100 ml d'une solution 0,1M d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. On ajoute ensuite 24 ml de diéthylcarbonate et la solution obtenue est agitée pendant 24 heures. Le solvant est alors évaporé. Après séchage, on obtient 17,26 g de 5,5-diméthyl-2-oxazolidone avec un rendement de 75 %.

On lave 5,28 g d'hydruure de sodium à 50 % par du pentane. On l'ajoute à un mélange THF/DMSO (100 ml THF/100 ml DMSO). Cette solution est refroidie à 0°C. On y ajoute 11,5 g de 5,5-diméthyl-2-oxazolidone obtenue à l'issue de la première étape. Le système de refroidissement est interrompu et le milieu réactionnel est agité pendant 1h30, il apparaît alors un précipité blanc. La température est de nouveau portée à 0°C et

1 équivalent de CS_2 (7,6 g) est ajouté. La solution se colore en rouge et l'agitation est maintenue jusqu'à ce que le milieu réactionnel soit parfaitement limpide (environ 3 heures). La solution est alors reprise par de l'eau et extraite au dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et additionnée par 50 ml d'éthanol et 16,2 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue toute la nuit à température ambiante et la solution jaune obtenue est concentrée sous vide avant d'être reprise par une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Enfin, elle est extraite par de l'éther.

On isole 7,9 g de dithiocarbamate de formule (A) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 23 %.

Exemple 1.2 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (B)

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % par du pentane. Il est ensuite introduit dans un mélange THF/DMSO (200 ml THF / 200 ml DMSO). On ajoute ensuite 4,35 g d'oxazolidone et la solution est agitée une heure à température ambiante. Un précipité blanc apparaît.

Le milieu réactionnel est alors refroidi à -20°C et on ajoute 3,6 ml de CS_2 . La solution se colore en orange. Elle est agitée 10 min à -20°C puis 2 heures à 0°C . Le milieu réactionnel est de nouveau refroidi à -20°C et on ajoute 4 ml de chloromalonate de diéthyle. La solution est agitée 10 min à -20°C , 1 heure à 0°C et 1 heure à température ambiante.

Le milieu réactionnel est repris par de l'éther et la phase organique est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée en chlorure de sodium.

On isole 2,6 g de dithiocarbamate de formule (B) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 23 %.

Exemple 1.3 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (C)

On mélange 66 g d'éphédrine à 72 g d'urée. Le mélange est chauffé à 170°C pendant 30 minutes puis à 200°C pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, on ajoute 200 ml d'eau. Le précipité blanc qui se forme est filtré et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique, puis recristallisé dans l'éthanol. On obtient 28 g de 1,5-diméthyl-4-phényl-2-imidazolidone avec un rendement de 37 %.

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % avec du pentane et on ajoute un mélange THF/DMSO (200 ml THF / 200 ml DMSO). On ajoute 9,5 g de 1,5-diméthyl-4-phényl-2-imidazolidone précédemment obtenue et la solution est agitée une heure à

température ambiante. Le milieu réactionnel est alors refroidi à 0°C et on y ajoute 3 ml de CS₂. La solution devient orange. Elle est agitée à 0°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est repris par 100 ml d'eau et extrait par du dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et on ajoute 100 ml d'éthanol, puis 4 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue pendant 2 heures et le milieu réactionnel est repris par de l'acétate d'éthyle. La phase organique ainsi obtenue est lavée par de l'eau puis par une solution saturée en chlorure de sodium avant d'être concentrée sous vide.

On isole 4,5 g de dithiocarbamate de formule (C) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 42 %.

Exemple 1.4 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (D)

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % avec du pentane, puis on ajoute un mélange THF/DMSO (50 ml THF / 50 ml DMSO). On ajoute ensuite 5,5 ml d'indoline au mélange et la solution est agitée 1 heure à température ambiante.

Elle est ensuite refroidie à 0°C et on y ajoute 3,6 ml de CS₂. La solution devient orange. Elle est agitée à 0°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est repris par 100 ml d'eau et lavé au dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et on ajoute 100 ml d'éthanol et 6,4 ml de chloromalonate de diéthyle. La solution est agitée pendant 2 heures, puis reprise par de l'éther. La phase organique ainsi obtenue est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée en chlorure de sodium avant d'être concentrée.

On isole 11 g de dithiocarbamate de formule (D) par chromatographie sur colonne sous forme de cristaux jaunes. Le rendement est de 79 %.

Exemple 1.5 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (E)

On ajoute 1 g de 5-méthyl-2-pyrrolidinone dans 20 ml d'un mélange 1/1 THF/DMSO. On y ajoute 0,56 g de potasse, puis 1 ml d'eau et 0,6 ml de CS₂. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure ; la solution devient rouge-noir.

Elle est refroidie à 0°C et on ajoute 1 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à 0°C puis pendant 2 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est repris par de l'eau et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée et lavée par de l'eau, puis par une solution concentrée en chlorure de sodium avant d'être concentrée sous vide.

On isole 0,86 g de dithiocarbamate de formule (E) par chromatographie sur colonne sous forme d'huile jaune. Le rendement est de 26 %.

Exemple 1.6 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (F)

On lave 1,76 g de NaH à 50 % (30 mmol) par du pentane, puis on ajoute 50 ml de THF et 50 ml de DMSO. On refroidit cette solution à 0°C, puis on ajoute 3,8 g d'imidazolidinone (30 mmol). On enlève le bain froid.

Après 1h30, un précipité blanc s'est formé. On refroidit à 0°C, puis on ajoute CS₂. La solution se colore en rouge et l'agitation est prolongée jusqu'à ce que la solution soit limpide (3 heures).

La solution est alors hydrolysée par de l'eau et extraite au dichlorométhane. On ajoute 200 ml d'acétone à la phase aqueuse puis 4,2 g d'iode.

Après 2 heures d'agitation à température ambiante, la solution obtenue est jaune ; elle est concentrée sous vide avant d'être diluée par une solution saturée en NaCl et extraite par de l'éther.

La purification du brut réactionnel par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) permet d'isoler 4,2 g de dimère. Le rendement est de 67 %.

On met 2 g de dimère (5,2 mmol) en solution dans 10 ml de 1,2-dichloroéthane. On ajoute 1,12 g (6,8 mmol) d'AIBN et la solution est chauffée à reflux sous argon pendant 6 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (dichlorométhane/heptane dans un rapport 9/1 puis 7/3). On obtient 2,34 g de dithiocarbamate de formule (F), soit un rendement de 33 %.

Exemple 1.7 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (G)

25

Dans un ballon, on met en solution 6,8 g de phénylglycinol (50 mmol) dans 50 ml d'une solution 0,2 M de EtONa dans l'éthanol (préparée par addition de 10 mmol de NaH à 50 ml d'éthanol). On ajoute à cette solution 6 ml de diéthyl carbonate (50 mmol). La solution est agitée pendant 24 heures, le solvant est ensuite évaporé. Le résidu est dilué par une solution aqueuse saturée de NaCl et extrait à l'acétate d'éthyle.

Après séchage et évaporation, le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (dichlorométhane/acétate d'éthyle dans un rapport 95/5). On obtient 4,6 g d'oxazolidinone, soit un rendement de 56 %.

On lave 0,53 g de NaH à 50 % (11 mmol) par du pentane puis on ajoute 20 ml de THF et 20 ml de DMSO. On ajoute ensuite 1,6 g d'oxazolidinone (10 mmol). Après 30 minutes de réaction, 200 ml d'éther sont ajoutés provoquant la formation de deux phases. La phase surnageante est éliminée et le résidu est repris par de l'acétone, puis précipité par ajout d'éther. La phase surnageante est de nouveau éliminée.

On ajoute 100 ml d'acétone au résidu, puis 1,12 ml (7 mmol) de chloromalonate de diéthyle. Après 3 heures d'agitation à température ambiante, la solution jaune obtenue est concentrée sous vide. Elle est ensuite diluée par une solution saturée saturée en NaCl, puis extraite par de l'éther.

- 5 Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 7/3) ; on isole 0,94 g de dithiocarbamate de formule (G). Le rendement est de 33 %.

Exemple 1.8 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (H)

10

Dans un ballon, on met en solution 15,5 g de sérine méthylesterchlorhydrate (100 mmol) dans 140 ml d'eau. On ajoute 10,5 g de KHCO_3 (105 mmol). Après 10 minutes, 14,6 g de K_2CO_3 sont ajoutés. La solution est refroidie à 0°C, puis 70 ml de phosgène (133 mmol d'une solution de 4,9-M dans toluène) sont ajoutés lentement pendant 20 minutes. La solution est agitée toute la nuit à température ambiante. On obtient deux phases qui sont séparées ; la phase aqueuse est évaporée et le résidu est repris par de l'acétate d'éthyle. La phase organique est concentrée pour donner 14,3 g d'oxazolidinone intermédiaire, soit un rendement de 99 %.

- 15 20 25 On met en solution 1,45 g d'oxazolidinone (10 mmol) dans 20 ml de DMF, puis on ajoute 1,2 ml (20 mmol) de CS_2 . La solution est refroidie à 0°C, puis on ajoute 0,48 g (10 mmol) de NaH. La solution est agitée 30 minutes à 0°C, puis 30 minutes à température ambiante. Elle est de nouveau refroidie à 0°C et on y ajoute 0,8 ml (5 mmol) de chloromalonate de diéthyle. Après 30 minutes d'agitation à 0°C, puis 30 minutes à température ambiante, la solution est diluée par de l'acétate d'éthyle. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 7/3) ; on isole 1,2 g de dithiocarbamate de formule (H). Le rendement est de 64 %.

30

Exemple 1.9 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (I)

- 35 On introduit dans un ballon 4,6 ml de cyclohexylamine (40 mmol) en solution dans 40 ml d'éther éthylique, puis on ajoute 5,5 ml de triéthylamine (40 mmol) et 3,5 ml (45 mmol) de chloroformate de méthyle. Après trois heures de réaction, la solution est hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par une solution d'HCl 1N, de NaHCO_3 saturée, puis par de la saumure. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide pour donner 5,9 g (94 %) de carbamate intermédiaire.

On met en solution 1,57 g (10 mmol) de ce carbamate intermédiaire dans 20 ml de DMF, puis on ajoute 1,2 ml (20 mmol) de CS₂. La solution est refroidie à 0°C et on ajoute 0,48 g (10 mmol) de NaH à 50 %. Après une heure à 0°C, on ajoute la solution contenant le sel de sodium à une solution de 1,24 ml (9,5 mmol) de 2-bromopropionate d'éthyle dans 20 ml de DMF à 0°C.

Après deux heures d'agitation à température ambiante, on obtient une solution jaune qui est diluée par ajout d'éther éthylique et hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par de l'eau, puis par de la saumure avant d'être séchée et concentrée sous vide.

Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) : on isole 1,6 g de dithiocarbamate de formule (I). Le rendement est de 50 %.

Exemple 1.10 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (J)

On met en solution 0,58 g (3 mmol) de carbamate intermédiaire (préparé à partir de l'o-toluidine et le (Boc)₂O (di-tert-butyl dicarbonate) dans 10 ml de DMF, puis on ajoute 0,35 ml (6 mmol) de CS₂. La solution est refroidie à 0°C et on ajoute 0,144 g (3 mmol) de NaH à 50 %. Après une heure à 0°C, la solution contenant le sel de sodium est ajoutée lentement sur une solution de 0,39 ml (3 mmol) de 2-bromopropionate d'éthyle dans 10 ml de DMF à 0°C.

Après 2 heures d'agitation à température ambiante, la solution jaune obtenue est diluée par ajout d'éther éthylique et hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par de l'eau puis par de la saumure avant d'être séchée et concentrée sous vide.

Le brut réactionnel est purifié par colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) : on isole 0,68 g de dithiocarbamate de formule (J). Le rendement est de 61 %.

Exemple 1.11 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (K)

Dans un ballon placé sous argon, on met en suspension 1,3 équivalent de NaH (1,24 g ; 26 mmol) dans 10 ml de THF. On ajoute à 0°C 1 équivalent de diphenyle amine (3,38 g ; 20 mmol) en solution dans un mélange de 18 ml de DMSO et 9 ml de THF. La couleur vire au vert clair.

Après une heure d'agitation, on ajoute 2,36 équivalents de CS₂ (2,84 ml ; 47,2 mmol), la solution devient orange-jaune. Après agitation pendant 30 minutes, la solution est refroidie à -20°C et 1 équivalent d'agent chloré (3,20 ml ; 20 mmol) est ajouté. La solution est agitée pendant deux heures à température ambiante. Elle est ensuite

hydrolysée, et extraite à l'éther éthylique, puis séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide.

Le produit est isolé. Il se présente sous forme d'un solide beige (point de fusion : 65°C). Le rendement est de 85 % sans purification.

5

Exemple 1.12 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (L)

Dans un ballon sous argon, on met en suspension 1,3 équivalent de NaH (1,24 g ; 26 mmol) dans 10 ml de THF. On ajoute au goutte à goutte, à température ambiante, 1
10 équivalent de méthylphénylamine (2,16 ml ; 20 mmol) en solution dans un mélange de 20 ml de DMSO et 10 ml de THF. Le mélange est chauffé à reflux du THF pendant 10 minutes. La couleur vire au jaune-vert.

Après une heure d'agitation, 2,36 équivalents de CS₂ (2,84 m ; 47,2 mmol) sont additionnés à 0°C. La solution devient alors marron-rouge. Après agitation pendant 30
15 minutes, la solution est refroidie à -15°C et 1 équivalent d'agent chloré (3,20 ml ; 20 mmol) est ajouté. La solution devient marron-jaune ; elle est agitée pendant deux heures à température ambiante. Elle est ensuite hydrolysée, et extraite à l'éther éthylique, puis séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide.

Après purification par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle :
20 9/1), on isole 4,42 g de produit. Il se présente sous forme d'une huile jaune. Le rendement est de 70 %.

2. PREPARATION DES HOMOPOLYMERES de formule (IIA) ou (IIB)

25 Ces exemples démontrent que la polymérisation radicalaire est contrôlée grâce à l'utilisation de précurseurs de formule générale (III). Le caractère de contrôle de la réaction apparaît au travers des valeurs des indices de polymolécularité $I_p = M_w/M_n$, inférieurs à 1,5, et des valeurs de masse moléculaire en nombre M_n , proches des
valeurs théoriques et exprimées par la formule suivante :

30

$$M_n = \frac{M_m}{M_p} \frac{x}{100} M_{mol}$$

avec : M_n : mole de monomère

M_p : mole de précurseur de formule (III)

35 x : conversion du monomère (%)

M_{mol} : masse moléculaire du monomère (g/mol)

Exemple 2.1 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon de 10 ml :

- 1 mmol de dithiocarbamate de formule (A) (0,35 g), et
- 5 - 40 mmol de styrène (4,16 g).

La température est portée à 95°C et on ajoute 0,03 mmol de peroxyde de lauroyle (12,8 mg). La polymérisation dure 12 heures au cours desquelles on additionne 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle toutes les deux heures.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. en milieu THF et en équivalents polystyrène.

L'analyse par G.P.C. de l'homopolymère précédemment obtenu permet de mesurer sa masse moyenne en nombre M_n . Elle permet également de mesurer sa masse moyenne en poids (M_w) et donc l'indice de polydispersité I_p , correspondant au

15 rapport de M_w sur M_n .

Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 43 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 3500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,1$.

20

Exemple 2.2 : homopolymère d'acrylate de méthyle

On introduit dans un ballon :

- 1 mmol de dithiocarbamate de formule (A) (0,35 g), et
- 25 - 40 mmol d'acrylate de méthyle (3,44 g).

La température est portée à 80°C et on ajoute 0,03 mmol de peroxyde de lauroyle (12,8 mg). La polymérisation dure 6 heures au cours desquelles on ajoute 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle toutes les deux heures.

- 30 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 77 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 3000$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,1$.

35

Exemple 2.3 : homopolymère de styrène/cinétique de polymérisation

Une solution mère est préparée en mélangeant :

- 5,504 g de styrène,
- 5 - 0,231 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 11,4 mg d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Des aliquotes d'environ 0,9 g de cette solution sont répartis dans des tubes et portés à 70°C. La polymérisation dans les différents tubes est arrêtée à des temps différents par refroidissement et introduction de 4 ml de toluène contenant 25 mg d'hydroquinone.

Pour chaque tube, le polymère est récupéré par évaporation du toluène et du monomère résiduel ; il est analysé par GPC en milieu THF. Les masses sont données en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

15

Tableau 1

Temps (min)	Conversion (%)	Mn	Ip
63	6,6	770	(*)
126	14,4	1260	(*)
240	27,4	1700	1,2
359	37,2	2200	1,2
1443	80,0	4400	1,2

(*) : une partie de la distribution de masses est hors calibration ; le calcul de l'indice de polydispersité n'est donc pas possible pour ces échantillons.

20

Exemple 2.4 : homopolymère d'acrylate d'éthyle/cinétique de polymérisation

Une solution mère est préparée en mélangeant :

- 25 - 5,533 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,241 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 11,3 mg d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Des aliquotes d'environ 10 g de cette solution sont répartis dans des tubes et portés à 70°C. Les polymérisations dans les tubes sont arrêtées à des temps différents par refroidissement et introduction de 4 ml de toluène contenant 25 mg d'hydroquinone.

30

Pour chaque tube, le polymère est récupéré par évaporation du toluène et du monomère résiduel ; il est analysé par GPC en milieu THF. Les masses sont données en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

5

Tableau 2

Temps (min)	Conversion (%)	Mn	Ip
31	1,9	323	(*)
49	15,6	2100	1,7
101	50,6	4300	1,6
150	63,5	5300	1,5
211	77,2	5900	1,6

(*) : une partie de la distribution de masses est hors calibration ; le calcul de l'indice de polydispersité n'est donc pas possible pour cet échantillon.

10

Exemple 2.5 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 84,5 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 4,2 mg de peroxyde de lauroyle.

15

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,7 mg après 2 heures,
- 4,1 mg après 4 heures.

20

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 98,1 %,
- masse moléculaire moyenne Mn = 8500 ,
- indice de polydispersité Ip = 1,3.

25

Exemple 2.6 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 84,5 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 4,5 mg de peroxyde de lauroyle.

30

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 5,0 mg après 2 heures,
- 3,8 mg après 4 heures.

5

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,5 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 10\,700$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

10

Exemple 2.7 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

15

- 1,82 g d'acétate de vinyle,
- 85,1 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 8,8 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

20

- 8,1 mg après 2 heures,
- 8,0 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

25

- taux de conversion : 59,2 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 4600$,
- indice de polydispersité $I_p = 2,0$.

Exemple 2.8 : homopolymère de styrène

30

On introduit dans un ballon :

- 2,24 g de styrène,
- 0,113 g de dithiocarbamate de formule (C), et
- 4,5 mg de peroxyde de lauroyle. La température est portée à 110°C. La réaction

35

dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,7 mg après 2 heures,
- 3,6 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 98,0 %,
- 5 - masse moléculaire moyenne M_n = 7600 ,
- indice de polydispersité I_p = 1,6.

Exemple 2.9 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

- 10 On introduit dans un ballon :
- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
 - 0,115 g de dithiocarbamate de formule (C), et
 - 4,3 mg de peroxyde de lauroyle.

- La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles
- 15 plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :
- 4,6 mg après 2 heures,
 - 4,9 mg après 4 heures.

- Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère
- 20 résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :
- taux de conversion : 95,2 %,
 - masse moléculaire moyenne M_n = 8600 ,
 - indice de polydispersité I_p = 1,4.

25 Exemple 2.10 : homopolymère d'acétate de vinyle

- On introduit dans un ballon :
- 1,84 g d'acétate de vinyle,
 - 0,112 g de dithiocarbamate de formule (C), et
 - 30 - 8,3 mg de peroxyde de lauroyle.

- La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles
- plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :
- 8,8 mg après 2 heures,
 - 8,0 mg après 4 heures.

- 35 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère
- résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :
- taux de conversion : 33 %,

- masse moléculaire moyenne $M_n = 2500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

Exemple 2.11 : homopolymère de styrène

5

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 95,1 mg de dithiocarbamate de formule (D), et
- 4,1 mg de peroxyde de lauroyle.

- 10 La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :
- 4,2 mg après 2 heures,
 - 3,9 mg après 4 heures.

- 15 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :
- taux de conversion : 97,6 %,
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 6800$,
 - indice de polydispersité $I_p = 2,0$.

20

Exemple 2.12 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 25
- 2,15 g d'acrylate d'éthyle,
 - 98,7 mg de dithiocarbamate de formule (D), et
 - 4,1 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 30
- 4,5 mg après 2 heures,
 - 4,1 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 35
- taux de conversion : 91,8 %,
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 7900$,
 - indice de polydispersité $I_p = 1,6$.

Exemple 2.13 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 5 - 87 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 4,0 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,6 mg après 2 heures,
- 10 - 4,6 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,1 %,
- 15 - masse moléculaire moyenne M_n = 8300 ,
- indice de polydispersité I_p = 1,4.

Exemple 2.14 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

20 On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 88,5 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 4,0 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles
25 plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,5 mg après 2 heures,
- 4,5 mg après 4 heures.

30 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 94,4 %,
- masse moléculaire moyenne M_n = 9700 ,
- indice de polydispersité I_p = 1,2.

Exemple 2.15 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

- 1,83 g d'acétate de vinyle,
- 5 - 97,4 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 8,1 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 8,5 mg après 2 heures,
- 10 - 8,3 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 23,4 %,
- 15 - masse moléculaire moyenne M_n = 2100 ,
- indice de polydispersité I_p = 1,35.

Exemple 2.16 : homopolymère d'acétate de vinyle

20 On introduit dans un tube de verre:

- 0,015 mmol d'AIBN (2,4 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (33,8 mg)

25 Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- 30 - taux de conversion : 61 %,
- masse molaire moyenne en nombre M_n = 5600,
- indice de polydispersité I_p = 1,4.

Exemple 2.17 : homopolymère du styrène

On introduit dans un tube de verre :

- 0,014 mmol d'AIBN (2,3 mg),
- 5 - 10 mmol de styrène (1,03 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (32 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. La polymérisation dure 24 heures.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- taux de conversion : 95 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 7200$,
- 15 - indice de polydispersité $I_p = 1,19$.

Exemple 2.18 : homopolymère du méthacrylate de méthyle

On introduit dans un tube de verre :

- 20 - 0,012 mmol d'AIBN (2 mg).
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g),
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (31,7 mg) et
- 1 g de méthyléthyl cétone.

- 25 Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- 30 - taux de conversion : 96 %,
- masse molaire moyenne en nombre : $M_n = 13900$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,64$.

Exemple 2.19 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,026 mmol d'AIBN (2 mg),
- 5 - 10 mmol d'acétate de vinyle (0,86 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

Le tube est fermé par un robinet à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 21%,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 1140$,
- 15 - indice de polydispersité $I_p = 2,32$.

Exemple 2.20 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre:

- 20 - 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

- 25 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 62 %,
- 30 - masse molaire moyenne en nombre $M_n = 7500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,39$.

Exemple 2.21 : homopolymère du styrène

35 On introduit dans un tube de verre :

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol de styrène (1,04 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène.

- taux de conversion : 95 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 5300$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,28$.

Exemple 2.22 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,026 mmol d'AIBN (4,2 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (0,86 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 60 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 4700$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,91$.

Exemple 2.23 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 72 %,

- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 6000$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,48$.

Exemple 2.24 : homopolymère du styrène

5

On introduit dans un tube de verre:

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol de styrène (1,04 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

10

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 110°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

15

- taux de conversion : 87 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 8200$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,23$.

20

Exemple 2.25 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
- 0,14 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (48 mg).

25

Le tube est connecté à une rampe à vide, plongé dans l'azote liquide, puis trois cycles "congélation / vide / retour à l'ambiante" sont effectués sur le contenu du tube afin de le dégazer. Celui-ci est ensuite scellé sous vide. Après retour à l'ambiante, il est immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 28 heures.

30

Le polymère est récupéré par ouverture du tube puis évaporation des traces de monomère résiduel. Il est analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 6,6 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 890$
- indice de polydispersité $I_p = 1,24$

35

Exemple 2.26 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 5 - 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (42 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 64 heures à 80°C.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 69 %.
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 9500$
- 15 - indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

Exemple 2.27 : homopolymère du styrène

On introduit dans un tube de verre :

- 20 - 9,6 mmol de styrène (1 g) et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (40,2 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 72 heures à 110°C.

- 25 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 70 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 6200$
- 30 - indice de polydispersité $I_p = 1,14$

Exemple 2.28 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre :

- 35 - 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
- 0,15 mmol de dithiocarbamate de formule (J) (56 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 27 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 25,7 %
- masse molaire moyenne en nombre M_n = 2200
- indice de polydispersité I_p = 1,66

10 Exemple 2.29: homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g) et
- 15 - 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (J) (48 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 10. La polymérisation dure 64 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 76 %
- masse molaire moyenne en nombre M_n = 6700
- indice de polydispersité I_p = 1,2.

25

Exemple 2.30 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,016 mmol d'AIBN (2,7 mg),
- 30 - 50 mmol d'acétate de vinyle (4,3 g), et
- 0,62 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (251 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 41 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 47,8 %

35

- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 5000$
- indice de polydispersité $I_p = 1,43$

Exemple 2.31 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

5

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol d'AIBN (0,56 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (50 mg).

10

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 21 heures à 80°C

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

15

- taux de conversion : 67 %.
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 5900$
- indice de polydispersité $I_p = 1,22$.

20

Exemple 2.32 : homopolymère du styrène

On introduit dans un ballon :

- 0,026 mmol de peroxyde de lauroyle (4,3 mg),
- 21,3 mmol de styrène (2,22 g), et
- 0,27 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (108 mg).

25

Le ballon est surmonté d'un réfrigérant, placé sous courant d'azote et immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. Deux nouveaux ajouts de peroxyde de lauroyle sont effectués au bout de deux et quatre heures de réaction (0,026 mmol à chaque fois).

30

La réaction est stoppée au bout de 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 98 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 6700$
- indice de polydispersité $I_p = 1,7$.

35

Exemple 2.33 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre :

- 0,004 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 5 - 11,6 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
- 0,146 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (49,8 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 100 heures à 60°C.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 71,4 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 5400$
- 15 - indice de polydispersité $I_p = 1,29$

3 - SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS DE FORMULE (IA)

20 **Exemple 3.1 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)**

On prépare une solution mère à partir de :

- 4,01 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,176 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 25 - 8,8 mg d'AIBN.

On introduit 1,06 g de cette solution dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

- 30 Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 81,5 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 7300$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

35

On introduit dans le ballon :

- 2,08 g de styrène, et
- 4,4 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 5 - taux de conversion : 93,8 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 20\,100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

Exemple 3.2 : copolymère à blocs p(AEt-b-AVM)

10

On introduit 1,38 g de la solution mère préparée pour l'exemple 3.1 dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

15 Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 72,4 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 5100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

20

On introduit dans le ballon :

- 1,72 g d'acétate de vinyle, et
- 4,2 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

25

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 15,6 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 7200$,
- 30 - indice de polydispersité $I_p = 1,5$.

Exemple 3.3 : copolymère à blocs p(St-b-AEt)

On prépare une solution mère à partir de :

- 35 - 4,01 g de styrène,
- 0,168 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 8,3 mg d'AIBN.

1,00 g de cette solution est prélevé et introduit dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

5 On prélève une petite fraction du polymère obtenu on l'analyse en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 86,9 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 4500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,3$.

10

On introduit dans le ballon :

- 1,92 g d'acrylate d'éthyle, et
- 3,7 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

15

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 94,8 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 14\ 100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,7$.

20

Exemple 3.4 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)

On prépare une solution mère de :

25

- 7,5 ml d'acrylate d'éthyle,
- 3,9 mg d'AIBN ($2,4 \cdot 10^{-5}$ mole).

On introduit 1,08 ml de cette solution dans un tube en verre. Puis, on ajoute 50,5 mg ($1,25 \cdot 10^{-4}$ mole) de précurseur de formule K. Le contenu du tube est dégazé par trois cycles "congélation-vide-retour à l'ambiante", puis scellé sous vide. Le tube est alors

30 placé pendant 21 heures dans un bain d'huile maintenu à 80°C. A la fin de la réaction, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

Les caractéristiques du polymère obtenu sont les suivantes :

35

- taux de conversion : 67,4 %
- masse molaire moyenne $M_n : 5500$
- indice de polydispersité $I_p = 1,22$

On introduit dans un tube en verre :

- 0,75 g de styrène,
- 1 ml de toluène,
- 1,65 mg d'AIBN,
- 0,5 g de polyacrylate d'éthyle obtenu ci-dessus.

5 Après un dégazeage identique à celui décrit ci-dessus, le tube est scellé sous vide. Après 72 heures à 110°C, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

Les caractéristiques du copolymère obtenu sont les suivantes :

- 10 - taux de conversion : 49,4 %
- masse molaire moyenne M_n : 8500
- indice de polydispersité : $I_p=1,34$

Exemple 3.5 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)

15

On prépare une solution mère de :

- 5,4 ml d'acrylate d'éthyle,
- 3 mg d'AIBN ($2,4 \cdot 10^{-5}$ mole).

20 On introduit 1,08 ml de cette solution dans un tube en verre. Puis, on ajoute 41,8 mg ($1,1 \cdot 10^{-4}$ mole) de précurseur de formule I. Le contenu du tube est dégazé par trois cycles "congélation-vide-retour à l'ambiante", puis scellé sous vide. Le tube est alors placé pendant 21 heures dans un bain d'huile maintenu à 80°C. A la fin de la réaction, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

25 Les caractéristiques du polymère obtenu sont les suivantes :

- taux de conversion : 69,7 %
- masse molaire moyenne M_n : 7050
- indice de polydispersité : $I_p=1,2$

30 On introduit dans un tube en verre :

- 1 g de styrène,
- 1 ml de toluène,
- 2 mg d'AIBN,
- 0,72 g de polyacrylate d'éthyle obtenu ci-dessus.

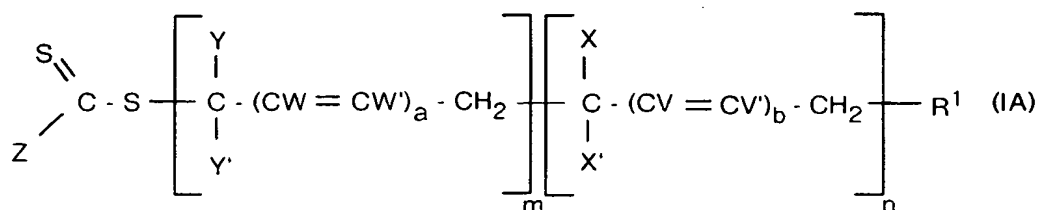
35 Après un dégazeage identique au précédent, le tube est scellé sous vide. Après 72 heures à 110°C, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

Les caractéristiques du copolymère obtenu sont les suivantes :

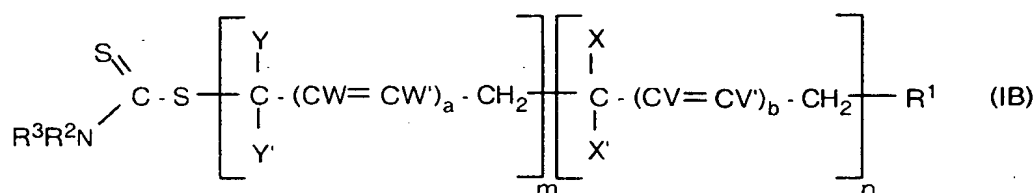
- taux de conversion : 26,1 %,
- masse molaire moyenne M_n : 12900,
- indice de polydispersité : $I_p=1,29$.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :



5



dans lesquelles :

10 - R^1 représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
- un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
- un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,

15

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
 alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl ($-\text{COOR}$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$), carbamoyl ($-\text{CONR}_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-\text{OR}$), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

20

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

25

- Z est un cycle éventuellement substitué comprenant un atome d'azote par lequel Z est lié au groupe $\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$ de la formule (IA), les autres atomes dudit cycle induisant un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote,

30

- R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
- un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
- un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,

5 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par :

- des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués,
- des groupes : alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcabonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle,
- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

15

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

et, pour au moins R^2 ou R^3 , ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) induisent un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel R^2 et R^3 sont liés,

20

- V , V' , W et W' , identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

- X , X' , Y et Y' , identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe choisi parmi R' , OR' , $OCOR'$, $NHCOH$, OH , NH_2 , NHR' , $N(R')_2$, $(R')_2N^+O^-$, $NHCOR'$, CO_2H , CO_2R' , CN , $CONH_2$, $CONHR'$ ou $CONR'_2$, dans lesquels R' est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

30

- a et b , identiques ou différents, valent 0 ou 1,

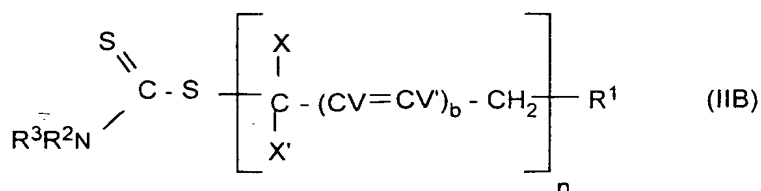
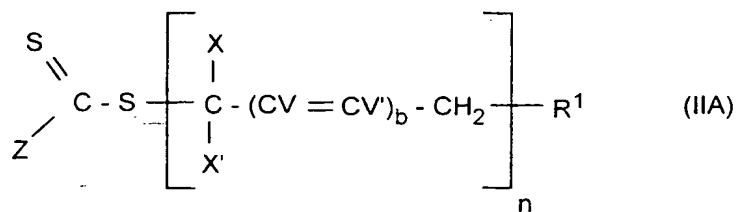
- m et n , identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

35

procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$,

- un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) :



5

dans laquelle Z, X, X', V, V', R¹, R² et R³ ont la même signification, et, b et n la même valeur, que précédemment,

10 - un initiateur de polymérisation radicalaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, et les nitriles vinyliques.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle à base d'atomes de carbone.

20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle Z comprend au moins un autre hétéroatome que l'azote qui lie le cycle Z à -C(=S)S, cet hétéroatome étant choisi parmi O, S, N et/ou P.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle aromatique.

25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z comprend au moins un des groupes fonctionnels suivants : carbonyle (C=O), SO₂, POR", R" représentant un groupe alkyle, aryle, OR, SR, NR₂ avec R, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle.

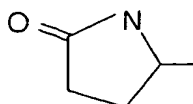
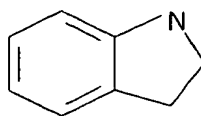
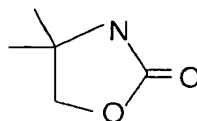
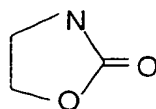
30

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est substitué par au moins l'un des groupes suivants : alkyle, aryle, alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.

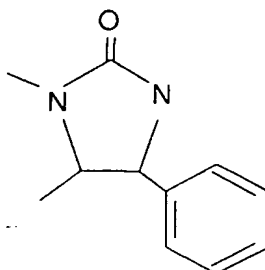
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est substitué par au moins un cycle carboné ou un hétérocycle, éventuellement aromatique et/ou substitué.

9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z et son substituant cyclique ont deux atomes communs.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle Z est choisi parmi l'un des cycles suivants :



50



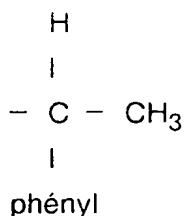
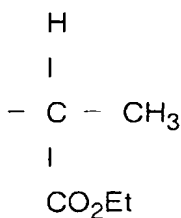
11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour les composés de formule (IB) et (IIB), R^2 et/ou R^3 exercent un effet π attracteur.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que R^2 et/ou R^3 représentent un groupe carbonyle ou (hétéro)aromatique.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour les composés de formule (IB) et (IIB), R^2 et/ou R^3 exercent un effet Σ attracteur.

14. Procédé selon la revendication 1 ou 13, caractérisé en ce que, R^2 et/ou R^3 représentent un groupe alkyle substitué par des groupes électro-attracteurs.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R^1 est choisi parmi les groupements :



51

H

|

- C - CO₂Et

|

CO₂Et

5

CH₃

|

- C - S - phényl

|

CO₂Et

10

H

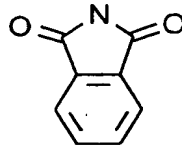
O

|

||

- C - C - Ph

|



- 15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et 15 à 6, caractérisé en ce que le composé précurseur de formule générale (IIA) est un polymère, et en ce que ledit polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')_b = CH₂ au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule
- 20 générale (IIIA) ou (IVA) :

S

||

C - S - R¹

(IIIA)

25

/

Z

R¹-(S - C - Z)_p

(IVA)

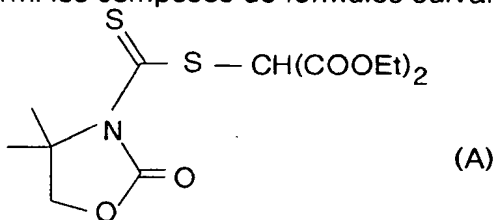
30

||

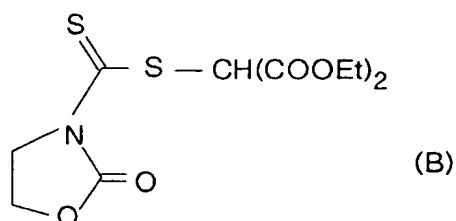
S

p étant compris entre 2 et 10

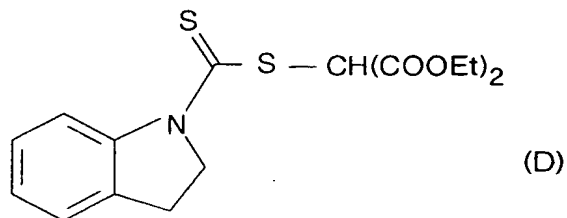
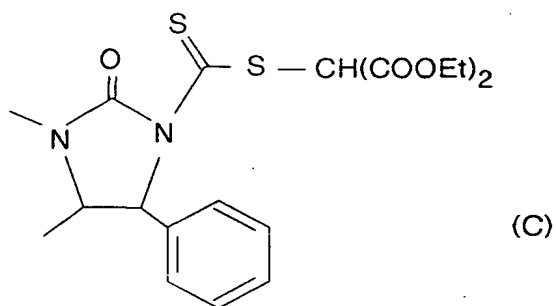
17. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IIIA) est choisi parmi les composés de formules suivantes :



5

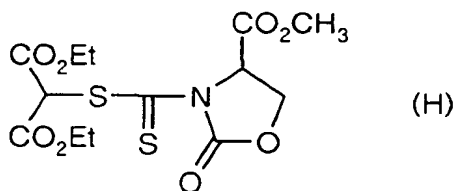
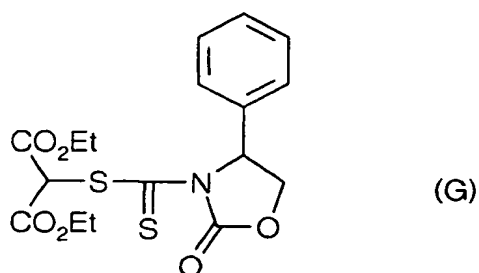
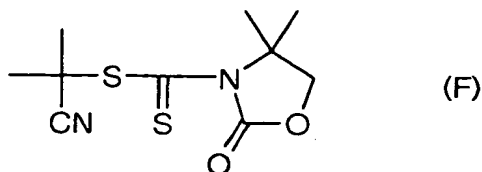
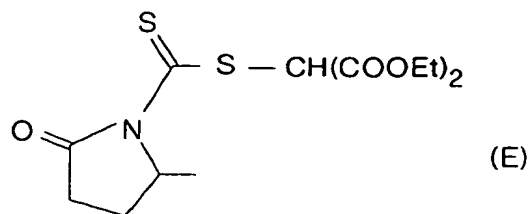


10

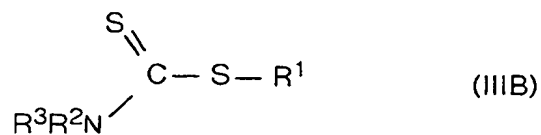


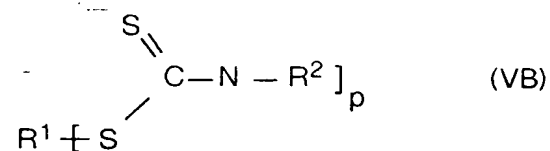
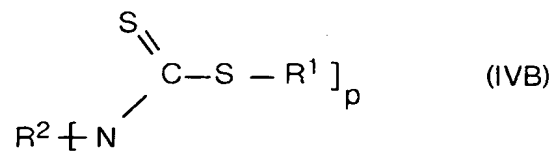
15

53



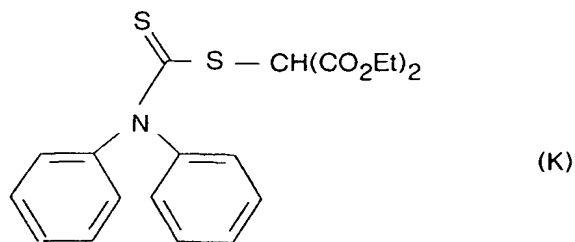
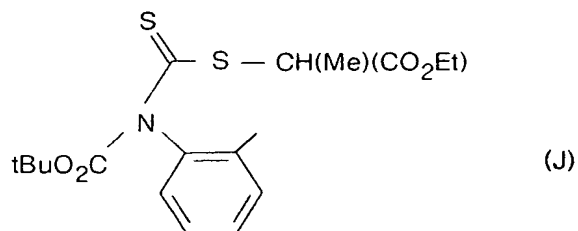
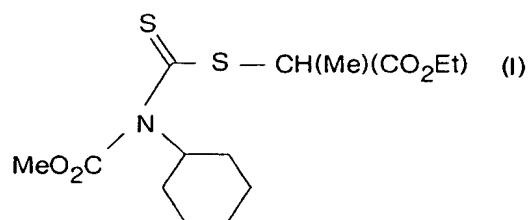
- 10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 11 à 16, caractérisé en ce
 que le composé précurseur de formule générale (IIB) est un polymère, et en ce que ledit
 polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement
 insaturé de formule : $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$ au cours de laquelle ledit monomère est
 mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de
 15 formule générale (IIIB), (IVB) ou (VB) :

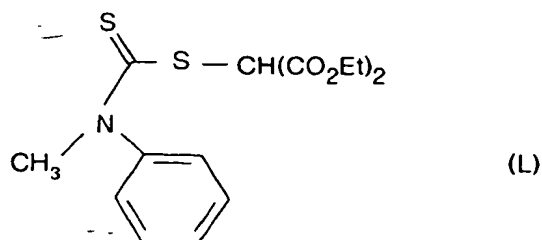




p étant compris entre 2 et 10.

- 5 19. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IIIB) est choisi parmi les composés de formules suivantes :





20. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 15 en utilisant :
- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
 - à la place du composé précurseur de formule (IIA) ou (IIB) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.
21. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.
22. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.
23. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.
24. Polymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisé en ce qu'il présente au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :
- polystyrène/polyacrylate de méthyle
 - polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
 - polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
 - polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
 - polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.
25. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé qui consiste à mettre en contact un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$, un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB) ou (VB).

26. Polymère selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.
27. Polymère selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.
28. Composé de formule générale (IIA) ou (IIB), caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F293/00 C08F2/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 January 1998	1-10, 16, 20-28
Y	* page 5, lines 9-15 ; page 15, lines 3-9 ; page 4, line 1- page 6, line 6 ; page 2, lines 6-10 ; page 10, lines 13-35 ; page 18, lines 9-12* see page 2, line 35 - page 3, line 5	11, 13, 15, 18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001), 29 October 1992. & JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD), 17 July 1992 see abstract; figures 10, 24	1, 3, 4, 6, 11-14, 16, 18, 20, 21
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 1999

Date of mailing of the international search report

03/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02867

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 2 396 997 A (FRYLING ET AL) 19 March 1946</p> <p>* page 2, lines 29-30 ; page 2, lines 56-57 ; page 4, lines 64-75*: see page 2, line 1 - page 3, line 10</p>	<p>1,2, 11-14, 18,19,25</p>
Y	<p>EP 0 421 149 A (TOSOH CORP) 10 April 1991 * page 4, line 24- page 5, line 12 ; page 4, lines 11-12* see page 3, line 3</p>	<p>11,13,18</p>
Y	<p>EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 December 1988 see page 23, line 9-41</p>	<p>1-23</p>
Y	<p>WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 May 1996 see the whole document</p>	<p>1-23</p>
Y	<p>OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS" BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822 see abstract</p>	<p>15</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02867

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9801478	A	15-01-1998	AU	3603397 A	02-02-1998
US 2396997	A	19-03-1946	NONE		
EP 0421149	A	10-04-1991	JP	2844785 B	06-01-1999
			JP	3212414 A	18-09-1991
			JP	3287613 A	18-12-1991
			JP	3093813 A	18-04-1991
			DE	69009380 D	07-07-1994
			DE	69009380 T	15-09-1994
			US	5089601 A	18-02-1992
EP 0296850	A	28-12-1988	JP	64000111 A	05-01-1989
			DE	3867334 A	13-02-1992
			US	5190989 A	02-03-1993
WO 9615157	A	23-05-1996	AU	4103596 A	06-06-1996
			BR	9510336 A	02-06-1998
			CA	2205030 A	23-05-1996
			EP	0791016 A	27-08-1997
			JP	10508885 T	02-09-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De XXXXXXXXXX Internationale No

PCT/FR 98/02867

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F293/00 C08F2/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998	1-10,16, 20-28
Y	* page 5, ligne 9-15 ; page 15, ligne 3-9 - page 4, ligne 1 - page 6, ligne 6 ; page 2, ligne 6-10 ; page 10, ligne 13-35 ; page 18, ligne 9-12 * voir page 2, ligne 35 - page 3, ligne 5	11,13, 15,18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001), 29 octobre 1992 & JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD), 17 juillet 1992 voir abrégé; figures 10,24 ----- -/--	1,3,4,6, 11-14, 16,18, 20,21

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No

PCT/FR 98/02867

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 396 997 A (FRYLING ET AL) 19 mars 1946 * page 2, ligne 29-30 ; page 2, ligne 56-57 ; page 4, ligne 64-75 * voir page 2, ligne 1 - page 3, ligne 10 ----	1,2, 11-14, 18,19,25
Y	EP 0 421 149 A (TOSOH CORP) 10 avril 1991 * page 4, ligne 24 - page 5, ligne 12 ; page 4, ligne 11-12 * voir page 3, ligne 3 ----	11,13,18
Y	EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 décembre 1988 voir page 23, ligne 9-41 ----	1-23
Y	WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 mai 1996 voir le document en entier ----	1-23
Y	OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS" BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822 voir abrégé -----	15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux memores de familles de brevets

De l'Organisation Internationale No

PCT/FR 98/02867

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9801478 A	15-01-1998	AU 3603397 A	02-02-1998
US 2396997 A	19-03-1946	AUCUN	
EP 0421149 A	10-04-1991	JP 2844785 B	06-01-1999
		JP 3212414 A	18-09-1991
		JP 3287613 A	18-12-1991
		JP 3093813 A	18-04-1991
		DE 69009380 D	07-07-1994
		DE 69009380 T	15-09-1994
		US 5089601 A	18-02-1992
EP 0296850 A	28-12-1988	JP 64000111 A	05-01-1989
		DE 3867334 A	13-02-1992
		US 5190989 A	02-03-1993
WO 9615157 A	23-05-1996	AU 4103596 A	06-06-1996
		BR 9510336 A	02-06-1998
		CA 2205030 A	23-05-1996
		EP 0791016 A	27-08-1997
		JP 10508885 T	02-09-1998

